

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: كيمياء الصناعية.
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat LMD en

Chimie Industrielle

Option: Génie Chimique

**Expérimentation et modélisation de
l'équilibre liquide-liquide des systèmes
ternaires et quaternaires en présence d'un
sel inorganique**

Présentée par :

REGGAB Slimane

Soutenue publiquement le /.... / 2019

Devant le jury composé de :

Mr. HASSEINE Abdelmalek	Pr	Président	Univ. BISKRA
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. NEDJAR Zohir	MCA	Examineur	Univ. KHENCHLA
Mr. KAHOUL Fares	MCA	Examineur	Univ. MSILA
Mme. AIDI Amel	MCA	Examinatrice	Univ. BISKRA
Mr. FADEL Amar	MCA	Examineur	Univ. BISKRA

Remerciement

Avant tout, nous remercions DIEU le tout puissant de nous a donné la force, le courage, et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur **Abdelkrim MERZOUGUI**, Maitre de conférences à l'Université Mohamed Kheider de Biskra, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Abdelmalek HASSEINE**, professeur à l'Université Mohamed Kheider de Biskra, qui a bien voulu me faire l'honneur et le plaisir d'être le Président du jury.

Ma gratitude va également à Monsieur **Zohir NEDJAR**, maitre de conférences à l'Université Abbas LAGHROUR de Khenchla, pour avoir bien voulu accepter d'être membre de jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Fares KAHOUL**, maitre de conférences à l'Université Mohamed Boudiaf de Msila, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Fadel AMAR**, maitre de conférences à l'Université Mohamed Kheider de Biskra pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Madame **Amel AIDI**, maitre de conférences à l'Université Mohamed Kheider de Biskra qui m'a honoré en acceptant d'être membre de jury.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

إن معطيات توازن سائل - سائل لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + الفينول + ازيلان، ملح)) ، و الأنظمة الرباعية (ماء + البروبانول + الهكسان + ملح) (ماء + الايثانول + الهكسان + ملح) تم حسابها تجريبيا في 298.15 كلفن وتحت ضغط جوي. تم استخدام معامل الانكسار لقياس تركيز جميع المكونات في كل مرحلة.

تم استعمال نموذج NRTL و LONG-Mc DEVIT في عملية النمذجة. وبالإضافة إلى ذلك، تم تحديد معاملات التوزيع وعوامل الانفصال لتقييم قدرة الملح المضاف لاستخراج الكحول و الفينول من المياه.

الكلمات المفتاحية: توازن سائل - سائل، تأثير الملح، معامل التوزيع وعامل الانفصال ، الخوارزمية الجينية .

RESUME

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires ({eau+phénol+xylène + sel}, {eau+éthanol+n-hexane + sel}, {eau+1-propanol+n-hexane}, {eau+1-propanol+n-hexane+sel}) ont été déterminées expérimentalement à 298,15K et à 1 atm. L'indice de réfraction a été utilisé pour mesurer les fractions de tous les constituants dans chaque phase. Les données d'équilibres ont été corrélées en utilisant le modèle de NRTL et LONG et Mc DEVIT. De plus, les coefficients de distribution et les facteurs de séparation ont été déterminés pour évaluer l'effet de sel sur l'extraction de l'éthanol ou le phénol à partir de l'eau.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, l'effet de sel, coefficient de distribution et facteur de séparation, algorithme génétique (AG).

ABSTRACT

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data for the ternary systems ({water + phenol + xylene + salt}, {water + ethanol+ n-hexane + salt }, {water+1-propanol+n-hexane}, {water+1-propanol+n-hexane+ salt }) have been determined experimentally at 298.15 and at 1 atm. Refractive index measurement was employed to determine the mass fraction of all components in each phase. The tie-line data were correlated using the NRTL and LONG-McDEVIT models. In addition, the distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the salting effect for extraction of alcohol or phenol from water.

Key words: Liquid-Liquid Equilibrium (LLE), salting effect, Distribution coefficient and separation factor, genetic algorithm (GA).

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	iii
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES PUBLICATION	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
Partie 1 : Extraction liquide-liquide	3
DEFINITION DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ	3
I.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	3
I.2. Équilibre isotherme entre phases liquides.....	5
I.3. Coefficient de distribution (ou de partage).....	6
I.4. Sélectivité.....	7
I.5. Représentation d'équilibre	7
I.6. Types de diagrammes.....	8
I.7. Différentes méthodes d'extraction au solvant	10
I.7.1. Extraction simple, par simple contact	11
I.7.2. Extraction simple à contacts multiples	12
I.7.3. Extraction à contre-courant	13
I.7.4. Extraction avec reflux	15
I.7.5. Extraction différentielle	15
I.8. Facteurs influençant le procédé d'extraction	15
I.8.1. Influence de la température	15
I.8.2. Critères de choix de solvant.....	16
I.8.3. Critères de choix du diluant	17
Partie 2 : l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide	18
I.9. Théories de l'effet de sel.....	18
I.9.1. La théorie d'hydratation.....	18
I.9.2. La théorie électrostatique.....	18
I.9.3. La théorie de pression interne.....	19
I.10. La solvatation dans les solutions aqueuses des sels.....	19
Références citées dans le chapitre I.....	22
CHAPITRE II : Revue bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides	
II.1. Modélisation de l'équilibre entre phases	24
II.2. Modélisation des équilibres entre les phases liquides	27
II.2.1. Modèles thermodynamiques pour les systèmes non électrolytes	28
II.2.1.1. Modèles de Van Laar et de Margules	28
II.2.1.2. Modèle de Wilson	29
II.2.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	24
II.2.1.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)	30
II.2.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)	30
II.2.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes	31
II.2.2.1. Modèles Basés Sur NRTL	32
II.2.2.2. Modèles Basés Sur NRF	33
II.2.2.3. Modèles Basés Sur l'Équation de Wilson.....	34
II.2.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC	34
II.2.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC	35
Références citées dans le chapitre II.....	36

CHAPITRE III : Matériels et Méthodes expérimentales

Étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide du système eau+soluté+solvant+sel.

III.1.	Système Eau + 1-Propanol + Hexane + sel	40
III.1.1.	Produits chimiques utilisés	40
III.1.2.	Matériels	41
III.1.3.	Techniques expérimentales.....	41
III.1.3.1.	Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires.....	41
III.1.3.2.	Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	42
III.2.	Système Eau+ éthanol +hexane+ sel.....	42
III.2.1.	Matières et Techniques Expérimentales.....	42
III.2.1.1.	Produits chimiques utilisés.....	42
III.2.1.2.	Matériel utilisé.....	46
III.2.2.	Mode Opératoire.....	46
III.2.2.1.	Préparation des solutions	46
III.2.2.2.	Procédure de travail.....	47
III.2.3.	Détermination des compositions des phases à l'équilibre.....	48
III.2.3.1.	Composition de l'extrait.....	48
III.2.3.2.	Composition de raffinat.....	49
III.3.	Eau+ phénol +xylène+ sel.....	50
III.3.1.	Produits chimiques utilisés.....	50
III.3.2.	Matériels.....	53
III.3.3.	Mode Opératoire	53
III.3.3.1.	Préparation des solutions.....	53
III.3.3.2.	Procédure de travail.....	54
III.3.4.	Détermination des compositions des phases à l'équilibre.....	55
III.3.4.1.	Composition de l'extrait.....	55
III.3.4.2.	Composition de raffinat.....	56
	Références citées dans le chapitre III.....	58

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS

IV.1.	Introduction.....	59
IV.2.	Résultats expérimentaux	59
IV.2.1.	Étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3)	59
IV.2.1.1.	Système (Eau+Propanol+hexane) à 25°C	60
IV.2.1.1.1.	Courbe de miscibilité	60
IV.2.1.1.2.	Les droites d'équilibres (Tie-Line).....	61
IV.2.1.2.	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl _(5%)) à 25°C	61
IV.2.1.2.1.	Courbe de miscibilité	62
IV.2.1.2.2.	Les droites d'équilibres (Tie-Line):.....	64
IV.2.1.3.	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl _(10%)) à 25°C	65
IV.2.1.3.1.	Courbe de miscibilité	64
IV.2.1.3.2.	Les droites d'équilibres (Tie-Line).....	66
IV.2.1.4.	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl _(15%)) à 25°C	67
IV.2.1.4.1.	Courbe de miscibilité	67
IV.2.1.4.2.	Les droites d'équilibres (Tie-Line).....	69
IV.2.1.5.	Comparaison de l'effet de sel.	70
IV.2.1.6.	Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide	68
IV.2.1.6.1.	Le coefficient de distribution ou de partage	70
IV.2.1.6.2.	Facteur de Sélectivité(S)	71
IV.2.1.6.3.	Fiabilité des données d'équilibres	73
IV.2.2.	Étude du système ternaire Eau(1) +éthanol (2) +hexane(3) +sel(4).....	75
IV.2.2.1.	L'extraction en présence de NaCl	75

IV.2.2.2.	L'extraction en présence de KCl.....	76
IV.2.2.3.	L'extraction en présence de LiCl	77
IV.2.2.4.	Comparaison entre les sels	78
IV.2.3	Étude du système ternaire Eau(1) +Phenol (2) +xylene(3) + sel(4)	80
IV.2.3.1.	L'extraction en présence de sel (NaCl, KCl et LiCl).....	80
IV.2.4.	Comparaison entre les sels.....	82
IV.3.	Partie théorique	85
IV.3.1.	Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC	85
IV.3.1.1.	nombre maximal d'itération (Iterations).....	85
IV.3.1.2.	La valeur de la fonction objectif ou RMSD à l'optimum	86
IV.3.1.3.	Le temps d'exécution	88
IV.3.2.	Corrélation des résultats expérimentaux pour les systèmes totalement immiscibles.	90
IV.3.2.1.	Système Eau+éthanol+Hexanol	90
IV.3.2.2.	Système Eau+phénol+xylène	91
	Références citées dans le chapitre IV.....	92
	CONCLUSION	93
	ANNEXE	94

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

DCM	Dichlorométhane
MIBK	Methyl isobutyl ketone
AB	Acétate de butyle
A	NRTL paramètre d'interaction binaire
a_1, b_1	Constantes de l'équation d'Othmer–Tobias
a_2, b_2	Constantes de l'équation de Hand
f	Fonction objectif
T	Température
x	Fraction massique
X	Fraction molaire
R^2	Coefficient de régression
n_D	Indice de réfraction
d_1	Coefficient de distribution de l'eau
d_2	Coefficient de distribution de l'acide carboxylique
S	Facteur de séparation
cal	Calcul
Exp	Expérimentale
I,J	Composants
NRTL	Non Random Two Liquids
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
GA	Genetic algorithm
PSO	Particle Swarm Optimization
rmsd	Root Mean Square Deviation

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	04
Figure I.2	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	05
Figure I.3	Courbes de partage ou de distribution.	06
Figure I.4	Courbes de diagramme d'équilibre.	08
Figure I.5	diagramme ternaire de type I.	09
Figure I.6	diagramme ternaire de type II.	09
Figure I.7	diagramme ternaire de type 0.	10
Figure I.8	Schéma d'installation d'extraction à simple contact.	11
Figure I.9	Extraction simple à contacts multiples.	12
Figure I.10	Extraction à contre-courant (a, b, c).	14
Figure I-11	réaction soluté solvant.	19
Figure I.12	Phénomène de la solvation d' un solide.	20
Figure I.13	Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.	21
Figure I.14	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).	21
Figure III.1	Les étapes de travail pour réaliser l'extraction et atteindre l'équilibre.	48
Figure III.2	Chlorure de Potassium.	51
Figure III.3	Chlorure de Lithium.	51
Figure III.4	Formule de Phénol.	51
Figure III.5	Formule de l'xylène.	52
Figure III.6	Matériels Utiliser.	53
Figure III.7	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.	55
Figure IV.1	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (0%)} (3) à 25°C.	61
Figure IV.2	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + Eau (3) à T = 298.15 K.	62
Figure IV.3	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à 25°C.	63
Figure IV.4	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à 25°C.	64
Figure IV.5	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à 25°C.	66

Figure IV.6	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane(1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à 25°C.	67
Figure IV.7	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)} (3) à 25°C.	68
Figure IV.8	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)}(3) à 25°C.	69
Figure IV.9	Comparaison de l'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl}(3) à T = 298.15 K et P = 1atm.	70
Figure IV.10	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.	72
Figure IV.11	Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.	72
Figure IV.12	Corrélation d'Othmer-Tobias.	74
Figure IV.13	Corrélation de Hand.	74
Figure IV.14	Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de sodium NaCl.	75
Figure IV.15	Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de potassium KCl.	76
Figure IV.16	Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de lithium LiCl.	77
Figure IV.17	Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système (Eau-éthanol-hexane+sel), 5% fraction de sel.	78
Figure IV.18	Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système (Eau-éthanol-hexane+sel), 10% fraction de sel.	79
Figure IV.19	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de sodium NaCl.	80
Figure IV.20	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de potassium KCl.	81
Figure IV.21	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de lithium LiCl.	81
Figure IV.22	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système (Eau-phénol-xylène+sel) pour 5% fraction de sel.	83
Figure IV.23	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de 10% de sel.	83

Figure IV.24	Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système (Eau-phénol-xylène+sel) pour 15% fraction de sel.	84
Figure IV.25	Fonction objectif vs. Nombre d'itérations, pour le mélange: water +1-propanol + hexane +NaCl (5%) à 298K pour le modèle NRTL.	86
Figure IV.26	Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL).	87
Figure IV.27	Comparaison des valeurs de l' ARMSD pour les différents algorithmes (NRTL).	88
Figure IV.28	Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL).	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.	41
Tableau III.2	Quelques propriétés physico-chimiques de l'eau.	42
Tableau III.3	Propriétés physico-chimiques de l'éthanol.	43
Tableau III.4	Propriétés physico-chimiques de l'hexane.	44
Tableau III.5	Quelques propriétés physiques de chlorure de sodium.	45
Tableau III.6	Quelques propriétés physiques de chlorure de potassium.	45
Tableau III.7	Quelques propriétés physiques de chlorure de lithium.	45
Tableau III.8	La composition des mélanges d'extraction.	46
Tableau III.9	La composition massique de mélange1.	47
Tableau III.10	Propriétés physiques de produits chimiques utilisés dans notre travail.	50
Tableau III.11	Propriété Physique et Chimique de Phénol.	51
Tableau III.12	Propriété physique et chimique de l'xylène.	52
Tableau III.13	Quantités en gramme prises pour chaque opération d'extraction	53
Tableau III.14	La composition massique de mélange1.	54
Tableau IV.1	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (0%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	60
Tableau IV.2	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système Hexane (1) + 1-propanol (2) +{Eau+ NaCl (0%)}(3) à T = 298.15 K	61
Tableau IV.3	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	63
Tableau IV.4	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) +{Eau+NaCl (5%)} (3) à T = 298.15 K	64
Tableau IV.5	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	65
Tableau IV.6	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) +1-propanol (2) +{Eau+ NaCl (10%)}(3) à T = 298.15 K	66
Tableau IV.7	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (15%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	68
Tableau IV.8	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) +1-propanol (2) +{Eau+ NaCl (15%)} (3) à T = 298.15 K.	69
Tableau IV.9	Coefficient de distribution(<i>D</i>) et la sélectivité (<i>S</i>) du système : {Eau+NaCl}(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3), à 25°C.	71
Tableau IV.10	Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3)} à T= 298.15K.	73

LISTE DES PUBLICATIONS

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants :

Publications

S. Reggab, A.Merzougui, L. Djemoui, A. Hasseine, H. Bouredji, Experimental data and modeling of salt effect on liquid-liquid equilibrium of the ternary (water + 1-propanol + hexane) system at 298K, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 39(1), 2020

S.Regabe, A. Merzougui, A Hybrid Optimization Approach to Interaction Parameter Identification in thermodynamic model problems, Journal of New Technology and Materials, 2019, Vol.9(1) 16-21.

A. Merzougui, S.Regabe, A. Hasseine, D. Laiadi, Hybridization of Cuckoo Search and Firefly Algorithms to calculate the interaction parameters in phase equilibrium modeling problems, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 39(1), 2020

Conférences

S.REGAB *et al*, Experimental and modeling of salting effect on the liquid-liquid equilibria of binary systems: water + solvent, *SNMPE'18*, 12-13 Novembre 2018, Université M'hamed Bougara de Boumerdès

S. REGAB, et al «Experimental study on liquid-liquid equilibrium of the systems water+ salt + 1-butanol or Dichloromethane at 293.15K», 5^{èmes} journées du jeune chercheur 23-24 Avril 2018, université de Constantine 3.

S. REGAB et al, Salting effect on solvent extraction for Alcohol and water recovery from industrial wastes, International Symposium on Materials Chemistry Boumerdes, 19, 20 & 21 Mars 2018.

S.Reggab, et al, Recovery of ethanol or propanol from aqueous solutions using salting effect, Conférence nationale sur les Risques Industriels et l'Environnement (CRIE 2018), SKIKDA, ALGÉRIE, 17-18 Octobre 2018.

S.Reggab, et al, Liquid-Liquid extraction for Alcohol and water recovery from industrial wastes, Experimental and modeling », 9^{ème} congrès national de la Société Algérienne de Chimie 08-10 Mai 2018, Alger.

S.Reggab, *et al*, A Hybrid Optimization Approach to identification problem in thermodynamic models, the International Symposium on Technology & Sustainable Industry Development, université El-ouad,2019.

S.Reggab, *et al*, Etude de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique entre les phases liquides du système ternaire {eau+phénol+xylène}, La journée des Jeunes Chercheurs en Génie des Procédés November – JCGP 2019, 21 October, 2019 Ouargla – Algeria.

S.Reggab, *et al*, Influence of Salt addition on Removal of Phenolic Compounds from Industrial wastewater using solvent extraction, 4thInternational Symposium on Materials and Sustainable Development ISMSD2019 November 12-14, 2019 Boumerdes – Algeria.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Cette thèse s'intéresse à l'expérimentation et la modélisation des équilibres entre phases liquides des systèmes non-électrolytes et électrolytes. Elle a été menée au sein de l'équipe **Génie des Procédés et Environnement** du **Laboratoire en Génie Civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement (LARGHYDE)**, Université Mohamed Khider Biskra).

Les solutions électrolytes ont une grande importance dans le domaine du génie des procédés et surtout sur les procédés de séparation (Distillation, Extraction liquide-liquide, absorption,..., etc). En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant d'hydratation les molécules organiques [1].

Les solutions aqueuses contenant des électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés physico-chimiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation des colonnes d'extraction ou distillation.

Initialement, cette thèse s'intéresse à l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes binaires, ternaires et quaternaire : ($\{\text{eau}+\text{phénol}+\text{sel}\}$, $\{\text{eau}+\text{éthanol}+\text{sel}\}$, $\{\text{eau}+1\text{-propanol}+\text{sel}\}$, $\{\text{eau}+1\text{-propanol}+n\text{-hexane}+\text{sel}\}$) car l'addition d'un sel inorganique peut, soit diminuer la solubilité (salting-out), soit l'augmenter (salting-in). Ces phénomènes, ont fait l'objet de plusieurs publications [2-5]. Puis les résultats expérimentaux obtenus seront analysés et modélisés à l'aide des modèles robustes.

Le travail présenté dans cette thèse sera organisé de la manière suivante :

Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance et l'intérêt du sujet, une étude bibliographique sur le procédé d'extraction par solvant et l'effet de sel sur l'équilibre entre phases liquides est rapportée. Des définitions et les principes de ce procédé sont aussi décrits dans le chapitre I.

INTRODUCTION GENERALE

Une étude bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides est rapportée, Les différentes théories de l'effet de sel sur l'équilibre et les différents travaux concernant la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont aussi décrites dans le chapitre II.

Le troisième chapitre, mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes étudiés.

Le quatrième et dernier chapitre présente tous les résultats expérimentaux et ceux relatifs à la modélisation de l'équilibre entre phases liquides des systèmes étudiés, ainsi que leur discussion.

En Fin le travail est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.

Références citées dans l'introduction

- [1] Bourayou Nabila, étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (application de l'équation NRTL), thèse de doctorat, université de Constantine, (2011).
- [2] Gomis V., Ruiz F., Boluda N., Saquete M.D. (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 130, 223.
- [3] Gomis V., Ruiz F., Asensi J.C., Saquete M.D. (1996) *J. Chem. Eng. Data* 41, **no 2**, 188
- [4] A. Hasseine, A.H. Meniai, M. Korichi, *Desalination*, 242 (2009) 264–276.
- [5] Y.Chen et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(2019) 168-173

CHAPITRE I

EXTRACTION PAR SOLVANT

Chapitre I

Extraction Liquide-Liquide

Partie 1 : Extraction liquide-liquide

DEFINITION DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ :

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des acides organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. L'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation. Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physicochimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques), la séparation de composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparations rapides et non dégradantes). Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs[1].

I.1. Principe de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide (appelé aussi l'extraction par solvant) est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles.

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ».

La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation(Figure I-1) [2].

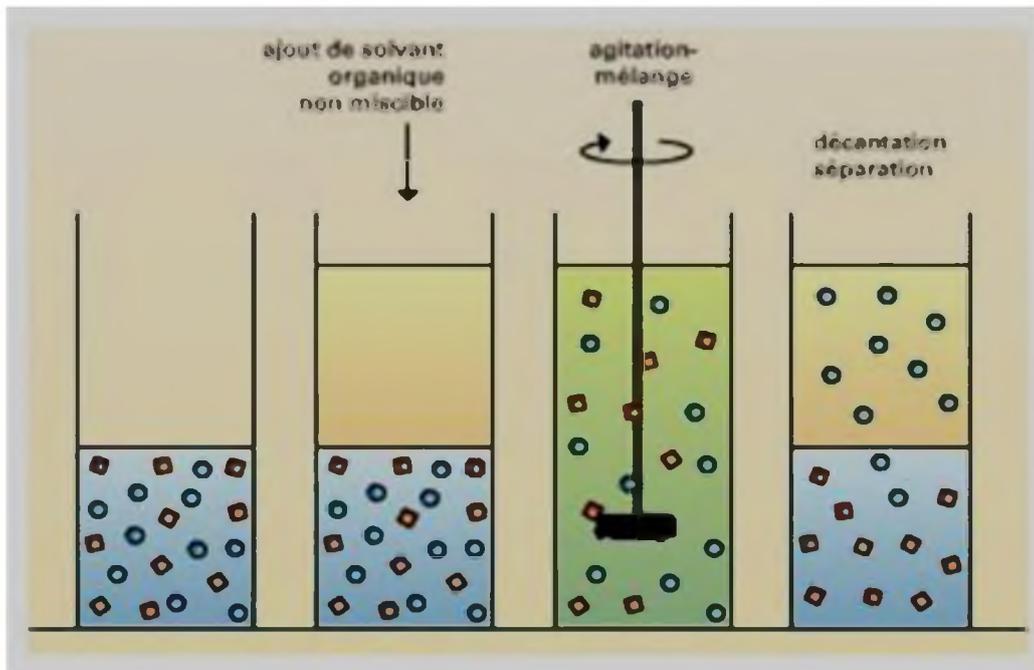


Figure I-1: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

- Une mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure I-2). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces.

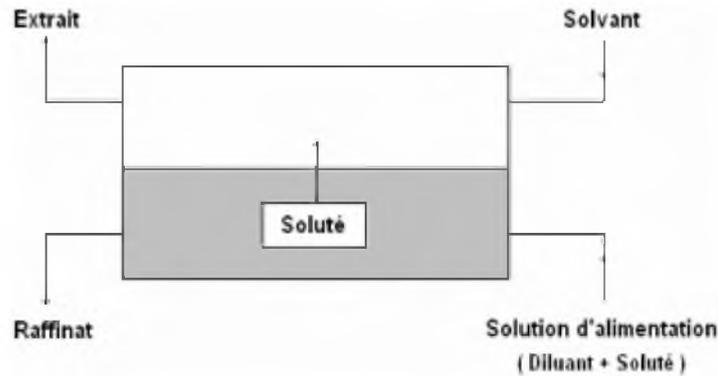


Figure I-2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.2. Équilibre isotherme entre phases liquides [3] :

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation).

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes. Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par **GIBBS** :

$$\varphi + v = c + 2 \quad (I.1)$$

Où φ : nombre de phases mises en jeu,

v : nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

c : nombre de constituants

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, solvant 1, solvant 2) présente trois degrés de liberté. Autrement dit, à une température et une pression fixes, la composition (concentration) du soluté dans une phase peut déterminer la composition de l'autre phase à l'équilibre.

I.3. Coefficient de distribution (ou de partage):

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [4].

Le coefficient de distribution d_i ($i = 1$ pour l'eau et $i = 2$ pour l'acide carboxylique) est calculé par [5,6]:

$$d_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (I.2)$$

x_{i3} et x_{i1} : sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase organique (extrait) et la phase aqueuse (raffinat) respectivement.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La courbe $y = f(x)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases (extrait et raffinat). Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la Figure I-3.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [1].

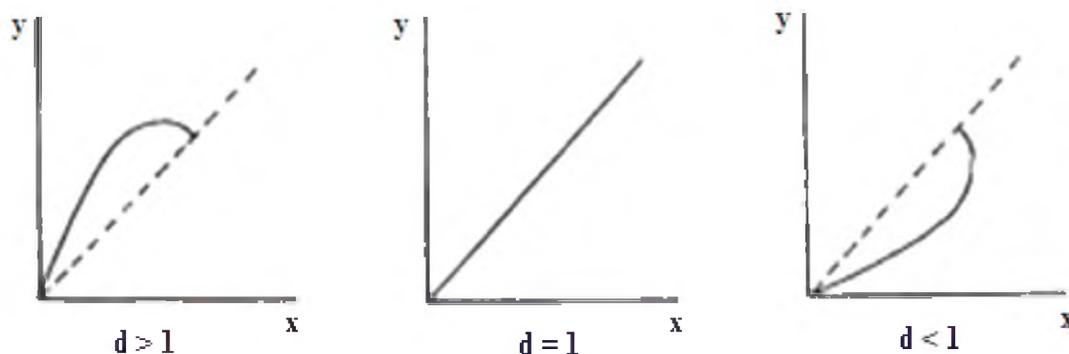


Figure I-3 : Courbes de partage ou de distribution.

I.4. Sélectivité :

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [7]:

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (I.3)$$

Où $X_A = \frac{x_A}{x_A+x_B}$ et $Y_A = \frac{y_A}{y_A+y_B}$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$Y_A/X_A > Y_B/X_B, \text{ donc } S < 1$$

Le solvant est sélectif pour le constituant B (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$Y_B/X_B > Y_A/X_A, \text{ donc } S > 1$$

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [8].

I.5. Représentation d'équilibre [9]:

Il y a plusieurs façons de représenter des mélanges à 3 constituants : diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution, diagramme de sélectivité, diagramme de Janecke.

On utilisera le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution

On cherchera à représenter à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B, C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre.

Exemples de diagrammes **représentant deux phases en équilibre contenant chacune trois constituant : mélange acide acétique (A) / eau / MIBK (S)**

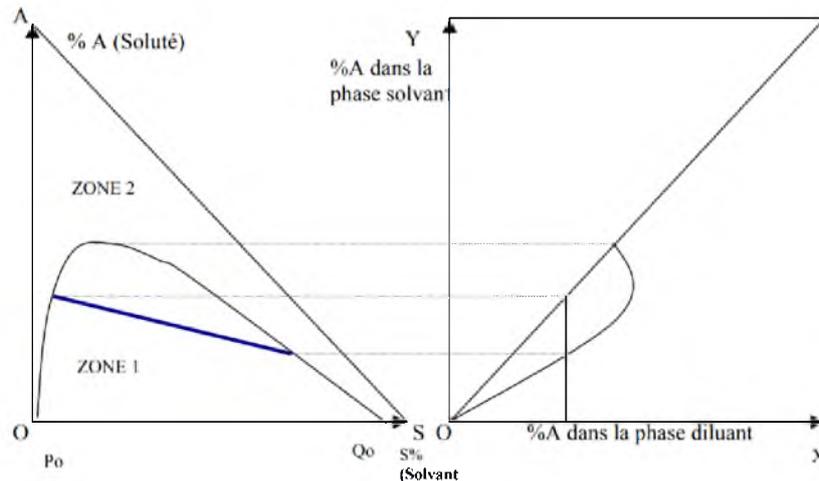


Figure I-4 : Courbes de diagramme d'équilibre.

La représentation dans le diagramme triangulaire rectangle met en évidence deux zones : l'une correspond à un mélange homogène, l'autre représente les compositions pour lesquelles le mélange est biphasique.

L'eau et l'acide acétique sont miscibles en toutes proportions (binaire sur OA), La MIBK et l'acide sont miscibles en toutes proportions (binaire sur SA), La MIBK et l'eau ne sont que partiellement miscibles (OS). P_0 correspond à la limite de solubilité de la MIBK dans l'eau et Q_0 correspond à la limite de solubilité de l'eau dans la MIBK. Sur le segment P_0Q_0 on a deux phases (contenant uniquement de l'eau et de la MIBK) en équilibre et saturées.

I.6. Types de diagrammes :

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux [7]. On a les types de mélange suivants :

- **Diagramme de type I :**

Dans ce type de diagramme, on distingue deux régions, correspondant à un état monophasique ou bi-phasique du système, séparées par une courbe dénommée binodale dont la position dépend de la température. Les lignes de conjugaison à l'intérieur de la région

bi-phasique sont formées de points correspondant à un mélange dont les phases inférieure et supérieure ont la même composition mais dont les volumes sont dans des rapports différents.

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [10]

Un exemple possible de ce type de systèmes est :

Eau/Acidepropionique/Cyclohexanone, respectivement A/B/C [11].

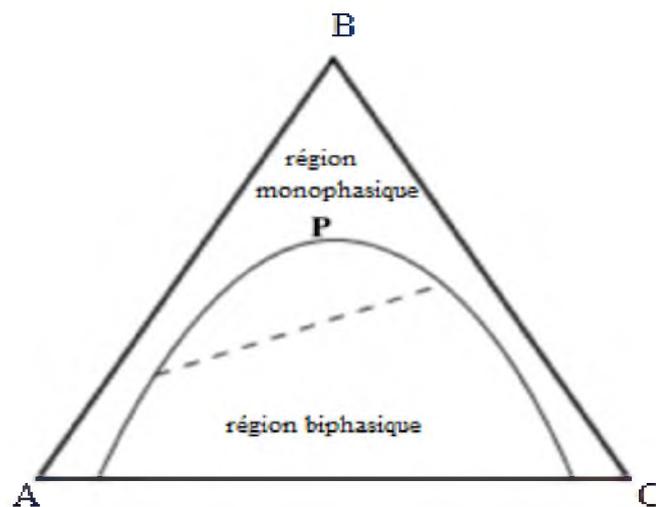


Figure I-5 : diagramme ternaire de type I.

• **Diagramme de type II :**

Dans ce cas, deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité et la courbe binodale comporte deux parties.

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [12].

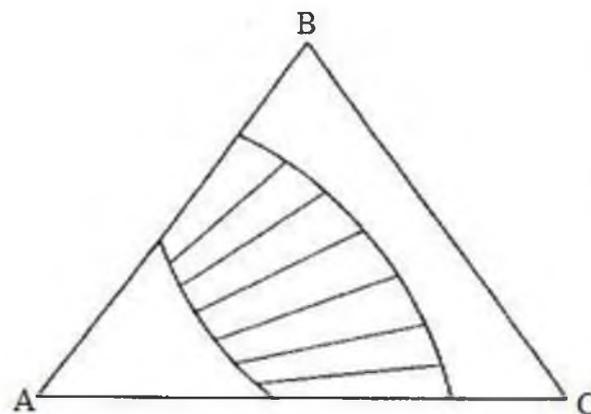


Figure I-6 : diagramme ternaire de type II.

• Diagramme de type 0 :

Peu de systèmes sont formés de trois constituants complètement miscibles s'ils sont mélangés par paires, mais pour lesquels il existe une zone dans le diagramme ternaire où il y a deux phases quand les trois constituants sont mélangés dans les proportions adéquates.

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

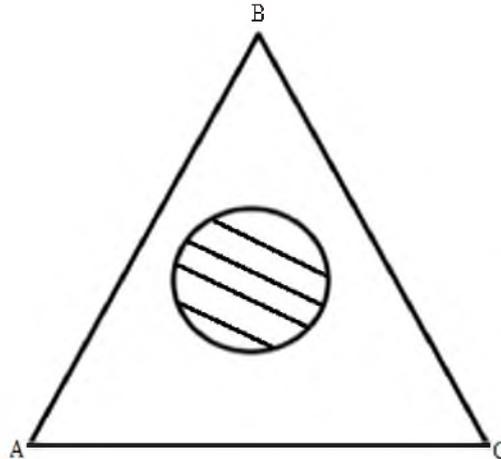


Figure I-7 : diagramme ternaire de type 0.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide.

Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I.

I.7. Différentes méthodes d'extraction au solvant [13]:

Une extraction peut être simple, dans ce cas elle consiste à mélanger intimement au moins trois corps formant plusieurs phases et à procéder à la séparation de ces phases lorsque l'équilibre est atteint. Des extractions multiples peuvent être réalisées lorsque l'on veut appauvrir fortement un corps en soluté ou encore lorsque l'on veut enrichir fortement un solvant en ce soluté, dans le premier cas le corps sera traité par des portions successives de solvant frais, dans le deuxième cas une portion donnée de solvant sera mise en contact avec des portions successives des corps à extraire, les deux phases étant séparées après chaque mise en contact. Les deux opérations d'appauvrissement et d'enrichissement peuvent s'effectuer en même temps par extraction à contre-courant. Enfin, dans certains cas particuliers, on augmente encore l'efficacité de l'extraction en procédant à un reflux.

L'extraction liquide-liquide comporte toujours la même suite d'opérations physiques de mise en contact et de séparation des phases.

On peut opérer de plusieurs manières :

- Extraction par simple contact.
- Extraction à plusieurs contacts.
- Extraction à contre-courant.
- Extraction à contre-courant avec reflux.
- Extraction par contact différentiel [13].

I.7.1. Extraction simple, par simple contact :

Considérons le mélange homogène initial F (formé des constituants A et B) dans un mélangeur M, mis en contact avec le solvant S (figure : I.8). On mélange intimement, pendant un temps suffisant, et on envoie le liquide dans un décanteur où les deux couches (raffinat et extrait) se séparent selon leur densité et sont recueillies séparément.

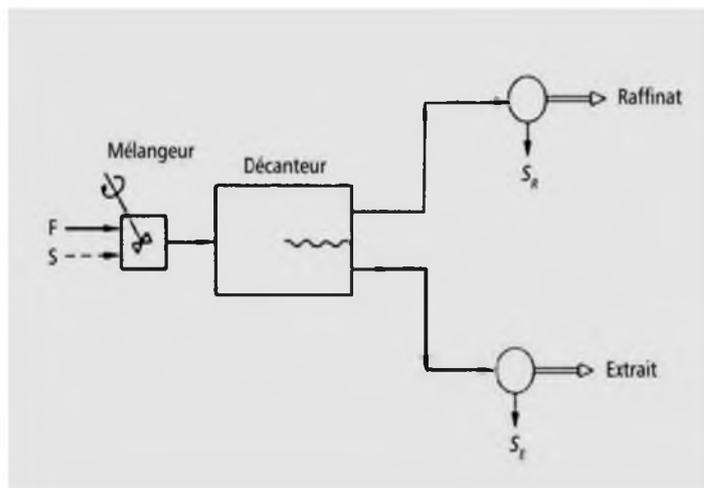


Figure I-8 : Schéma d'installation d'extraction à simple contact.

Ce mode d'extraction est discontinu, mais il est possible d'appliquer un procédé continu en régime stationnaire. Malgré une bonne agitation des liquides, l'efficacité étant proche de celle d'un étage théorique, la séparation est relativement réduite où nécessite de grandes quantités de solvant, l'extraction par simple contact correspond à une distillation simple [13].

I.7.2. Extraction simple à contacts multiples [13] :

Elle est appelée aussi extraction par courants parallèles à étages multiples, ce procédé (figure I.9) traite chaque fois le raffinat provenant de l'extraction précédente avec du solvant frais. On obtient ainsi une série de raffinats R_1, R_2, \dots, R_n avec chaque fois une concentration décroissante en soluté. Chaque série d'opérations (mise en contact avec le solvant frais, agitation, sédimentation, décantation) correspond à une unité (de contact) d'extraction. Plus le nombre d'unités est élevé, plus la séparation des constituants est avancée, mais avec un rendement diminué. Les quantités de solvant peuvent être égales ou différentes, le meilleur dosage apparaissant à la suite d'essais expérimentaux. Les extraits E_1, E_2, \dots, E_n sont regroupés et traités pour récupérer le solvant.

Ce type d'extraction est surtout utilisé pour purifier A par l'élimination de B, avec des concentrations de B dans le raffinat aussi petites que l'on souhaite si l'on utilise un nombre suffisant d'étages.

En notant K_D (coefficient de partage) le rapport des concentrations $\frac{Y^*}{X^*}$ à l'équilibre, on peut définir la notion de facteur d'extraction qui exprime la distribution du soluté entre les deux phases par :

$$E_F = \frac{S}{A} K_D \quad (I.4)$$

Dans le cas d'une extraction où la quantité de solvant à chaque étage est constante et dans laquelle K_D ne dépend pas de la concentration :

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{1}{(1+E_F)^n} \quad (I.5)$$

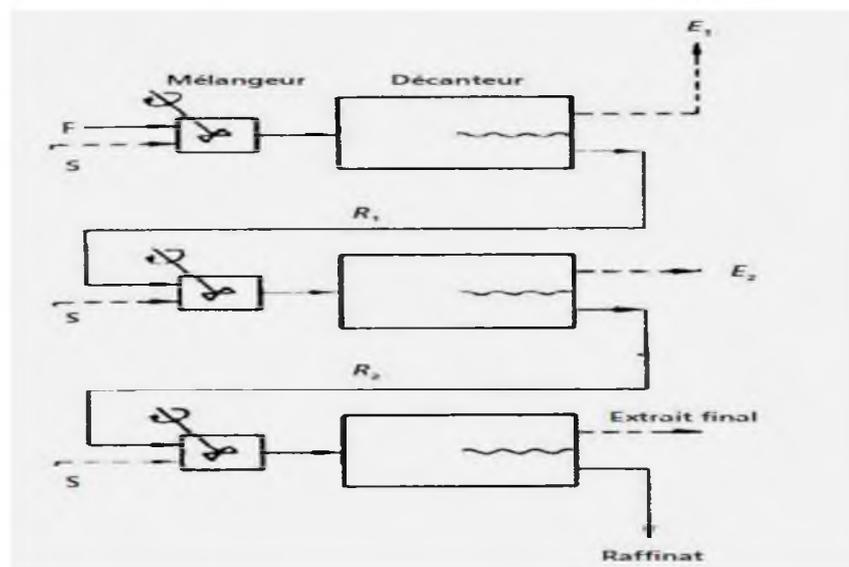


Figure I-9 : Extraction simple à contacts multiples.

I.7.3. Extraction à contre-courant [13] :

C'est la technique qui utilise le mieux la capacité d'extraction du solvant permettant ainsi une augmentation de l'efficacité du procédé. Elle consiste à faire circuler en sens inverse, dans une série d'étages, les courants de deux phases; il y a enrichissement progressif du solvant mis en contact successivement avec des phases de plus en plus concentrées. Le mélange initial pénètre dans la première unité d'extraction, tandis que le solvant frais arrive dans le dernier étage.

On peut obtenir simultanément un raffinat pratiquement exempt de soluté et un extrait pratiquement privé de diluant. Figure (I.10) où chaque rectangle signifie une unité de transfert, représente le schéma de la circulation des fluides (a), et le schéma de principe pour une installation à n étages (b). On peut déduire le nombre d'étages théoriques nécessaires pour obtenir un raffinat de titre donné R_n , à partir d'une alimentation F et d'un solvant S , à l'aide du diagramme d'équilibre.

En conservant l'hypothèse simplificatrice de l'immiscibilité de A et S , supposons X_{N-1} et Y_{N-1} les concentrations du raffinat et de l'extrait sortant de l'étage $(n - 1)$; on peut écrire deux systèmes de n équations linéaires à deux inconnues :

– à l'équilibre sur l'étage n :

$$Y_n = \Delta ER X_n \quad (I.6)$$

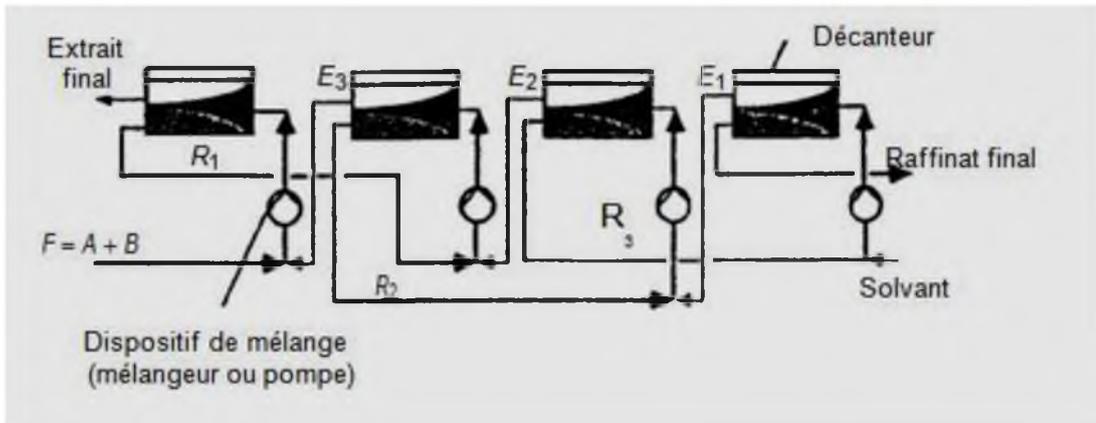
– bilan de matière de l'étage n :

$$Y_n - Y_{n-1} = \frac{R_{n-1}}{S} X_{n-1} - \frac{R_n}{S} X_n \quad (I.7)$$

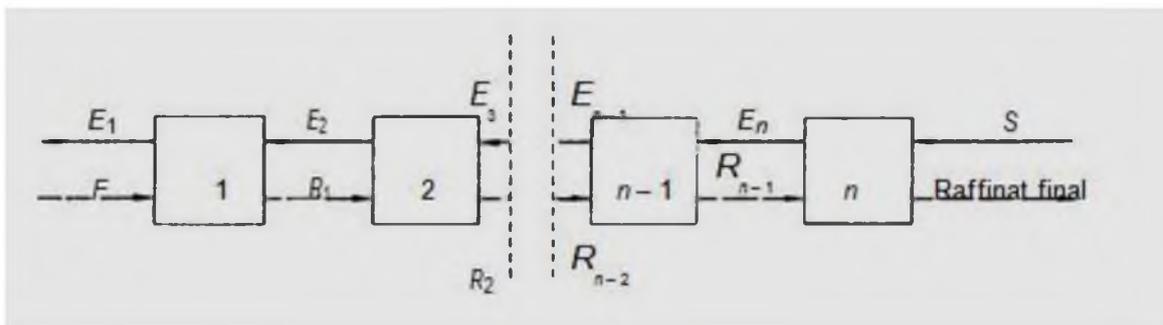
R_n le raffinat épuisé, $S = E_{n+1}$ le solvant frais, E_1 l'extrait concentré et ΔER la différence constante entre la quantité d'extrait et la quantité de raffinat entre deux étages théoriques [termes de la forme $(E_{n+1} - R_n)$].

Les relations d'équilibre et le bilan de matière peuvent être représentés dans un diagramme $X - Y$, par une construction du type McCabe et Thiele, Les équations linéaires de bilan de matière définissent les points $(X_{n-1}$ et $Y_n)$ situés sur une droite de pente R_{n-1} / S , dénommée droite opératoire. Si pour la rectification et l'absorption, la droite opératoire est une véritable droite, dans le cas de l'extraction la droite opératoire est courbée, car à part les variables Y_{n-1} et X_{n-1} interviennent encore les variables R_{n-1} et S . Ensuite, on construit

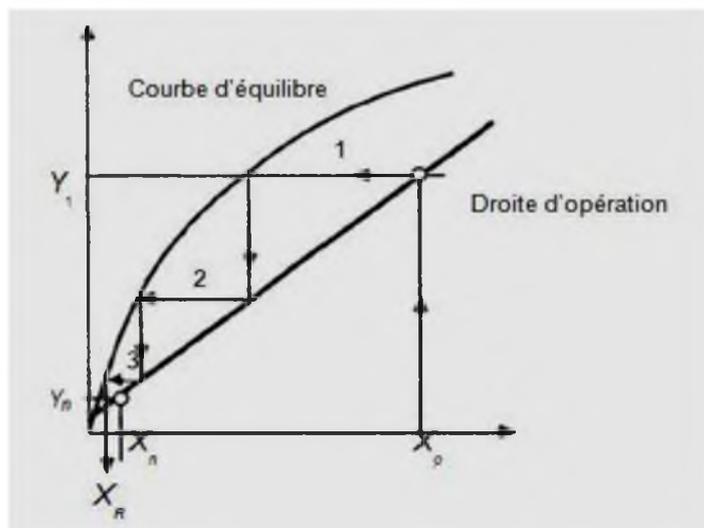
la ligne en escalier, à partir de X_0 , entre la droite opératoire et la courbe d'équilibre, jusqu'à ce que l'on dépasse le point X_n .



a)-Schéma de la circulation des fluides



b)- Schéma de principe pour une installation à n étages



c)-construction de McCabe et Thiele.

Figure I-10 : Extraction à contre-courant (a, b, c).

Le nombre d'unités théoriques d'extraction correspond au nombre de paliers horizontaux, cette opération, réalisée avec des courants de liquide ininterrompus, est une opération continue.

Si, pour chaque étage, le facteur d'extraction E_F reste constant (autrement dit si K_D est indépendant de la concentration), on a [13] :

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{E_F - 1}{E_F^{n+1} - 1} \quad (L8)$$

I.7.4. Extraction avec reflux :

L'utilisation du reflux dans l'extraction à contre-courant permet d'obtenir un raffinat ou un extrait d'une grande pureté, même si la sélectivité du solvant est faible ou si la pureté de l'extrait tend vers une valeur limite. Le fonctionnement peut se dérouler avec :

- Reflux d'extrait (la méthode la plus répandue);
- Reflux de raffinat ;
- Reflux d'extrait et de raffinat [13].

I.7.5. Extraction différentielle:

Par comparaison avec les étages distincts, l'extraction différentielle (ou en continu) utilise une colonne avec ou sans remplissage, dans laquelle les liquides circulent à contrecourant sous l'effet de la différence de densité.

Dans le cas d'une colonne fonctionnant véritablement en continu, la notion d'étage théorique n'est pas matérialisée, l'équilibre des phases ne se réalisant à aucun niveau de la colonne. Le transfert du constituant B du diluant vers l'extrait est la conséquence de l'absence d'équilibre. Se basant également sur un phénomène de diffusion, l'extraction différentielle, du point de vue théorique, est très semblable à l'absorption des gaz. Ainsi, il est possible d'utiliser pour ce type d'extraction, à la condition que les deux films soient liquides, la théorie du double film [13].

I.8. Facteurs influençant le procédé d'extraction :

I.8.1. Influence de la température :

Les solubilités réciproques des liquides varient avec la température; les liquides non miscibles ou partiellement miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange ternaire, quand la température s'élève. Il existe également de modifications en sens contraire. Il n'existe pas de méthode pour prévoir le sens de

modification de la miscibilité et il est nécessaire, dans tous les cas, de recourir à des déterminations expérimentales [14].

I.8.2. Critères de choix de solvant:

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés.

Le solvant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques et doit assurer une bonne sélectivité. Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté.

Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.

Une tension interfaciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée elle nuira à la dispersion réciproque des deux phases et diminuera par suite l'aire de contact. Par contre, une valeur de tension inter faciale basse peut conduire à la formation d'une émulsion stable qui gêne la séparation des phases de la décantation devient alors impossible. L'addition d'agent tensioactif peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté.

La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.

Le solvant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'ex trait.

Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation. De même, l'utilisation d'un solvant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.-Le solvant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

Le solvant doit avoir un prix compétitif, être stockable et d'un approvisionnement relativement aisé. Toute rupture de stock conduit à une perte financière par arrêt des

installations.

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés [15].

I.8.3. Critères de choix du diluant :

Les solvants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces solvants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité.

Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants

- Diluants inertes (diluants).
- Diluants actifs (modificateurs).

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction [14].

Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques, le xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant [15].

Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de solvant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction solvant-soluté. Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés, dans la formation des complexes acide-solvant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène.[15]

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité totale avec le solvant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.

- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- Une faible viscosité, inférieure à 6 pas
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension inter faciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³.

Partie 2 : l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

1.9 Théories de l'effet de sel

Ces phénomènes de « Salting-out » et de "Salting-in" peuvent être expliqués sur la base de diverses théories telles que la théorie d'hydratation ou solvation, la théorie électrostatique, et le concept interne de pression. Il y a accord général sur les phénomènes physiques responsables de l'effet de sel [16].

1.9.1 La théorie d'hydratation

Selon la théorie d'hydratation, le "Salting-out" est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant.

En effet après l'injection du sel, une orientation préférentielle des molécules d'eau autour de l'ion de sel a lieu causant une hydratation (solvation avec des molécules d'eau) de cette espèce ionique. Par conséquent, la molécule de sel va priver des molécules du constituant non électrolyte, de molécules d'eau qui les entouraient auparavant et donc elles se trouvent de ce fait éjectées hors de la solution aqueuse. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont grands, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Hribar et al [17] ont obtenus des résultats qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau les entourant [18].

Cependant cette théorie, n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation définis comme étant le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel obtenu à partir du "Salting-out" avec différents molécules non électrolytes [19].

1.9.2 La théorie électrostatique

La théorie électrostatique qui considère seulement l'action des forces coulombiennes et omet d'autres facteurs, a été utilisée par Debye et McAulay [20] pour calculer l'énergie libre partielle d'une molécule relativement au solvant pur. En raison de la simplification et des approximations faites dans sa dérivation, l'équation de Debye - McAulay est limitée et peut être considérée seulement comme première approximation. Butler [21] ont utilisé un modèle similairement simplifié et ont obtenu une équation pratiquement identique à celle de Debye et

McAulay. De Plus Debye et Harned [22,23] tenant compte de l'hétérogénéité du mélange de l'eau et du corps dissous neutre, ont exprimé toute l'énergie libre du système, y compris la contribution due au champ de l'ion, en fonction de la distance de l'ion.

Les forces d'interaction entre un ion et une molécule neutre sont également des forces de courte distance. Des limites additionnelles d'interaction du type de London ou de être considérées et impliquer la polarisation des ions de sel, par les Van Der Waals doivent molécules de solvants, et des molécules de corps dissous de non électrolytes, aussi bien que les champs de force spéciale provenant de tous les dipôles composants qui peuvent être présents. ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc.[24].

Les théories électrostatiques expliquent les effets de sel sur la base du changement de la constante diélectrique de la solution. Debye et Mc Aulay [20], Butler [21] et Debye [22] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leurs équations, le "Salting-out" aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non électrolyte est inférieure à celle de l'eau, dans le cas contraire c'est le "Salting-in". D'après aussi ces équations, le logarithme du coefficient d'activité du non - électrolyte est une fonction linéaire de la concentration ionique.

1.9.3 La théorie de pression interne

Selon le concept de pression interne proposé par Tammann [25] et appliqué par McDevit et Long [26] une explication peut être donnée par la contraction du volume total lorsqu'un sel est ajouté. En d'autres termes c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvation rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non électrolyte, engendrant un 'Salting-out'. Inversement, une augmentation du volume total, due à l'addition d'un sel donnerait un 'Salting-in'.

1.10 La solvation dans les solutions aqueuses des sels :

Les solides se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirés par les molécules du solvant et se séparent du cristal.

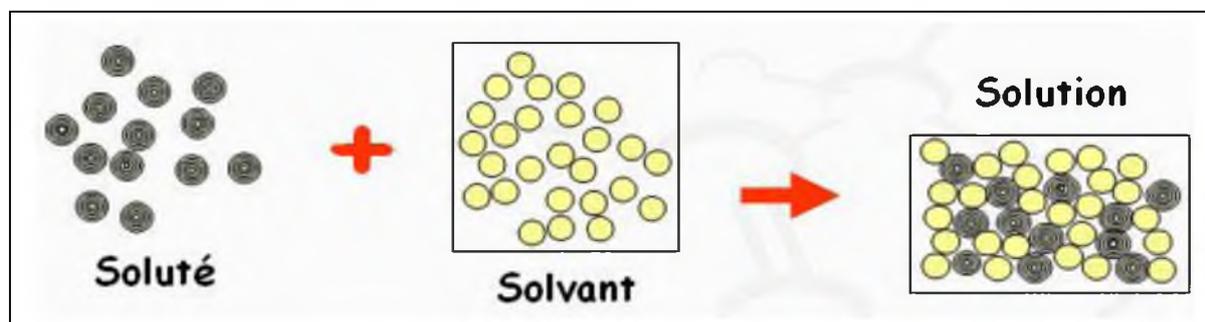


Figure I-11 : réaction soluté solvant

Les interactions existant en solution entre les molécules ou les ions séparés du solide et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé solvation.

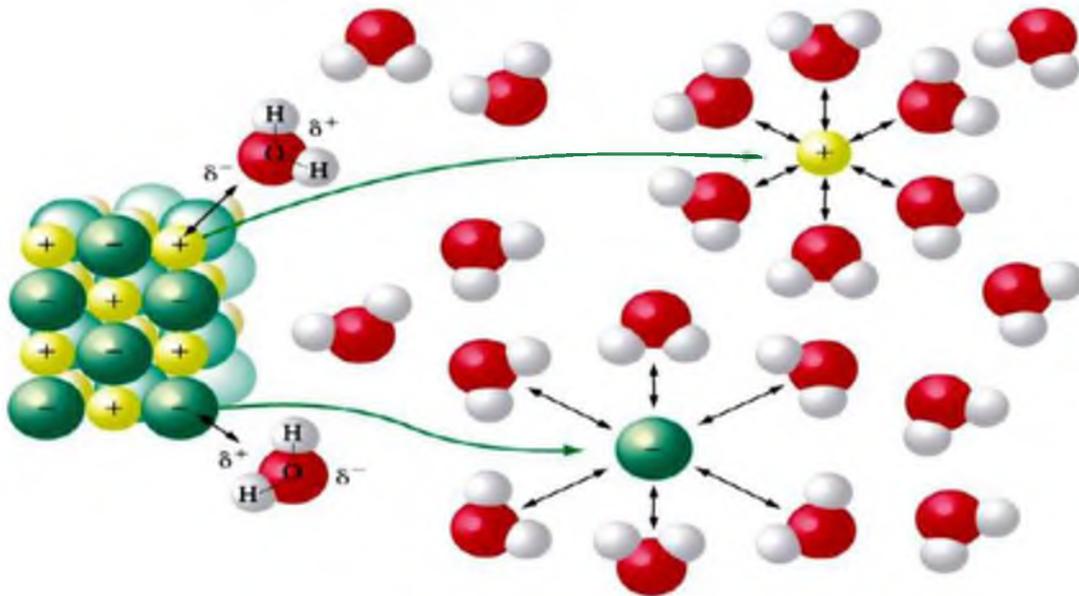


Figure I-12 : Phénomène de la solvation d'un solide

Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau faite que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs.

L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques et dissocie donc facilement les ions. Les figures (I-13 et I-14) est un schéma explicite du phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogènes créés entre les molécules du solvant.

Les cavités d'hydratation sont également représentées et qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

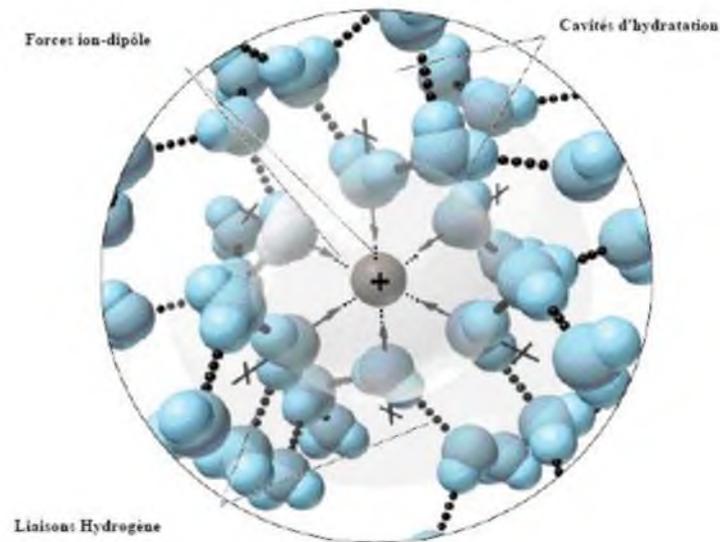


Figure I.13 Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

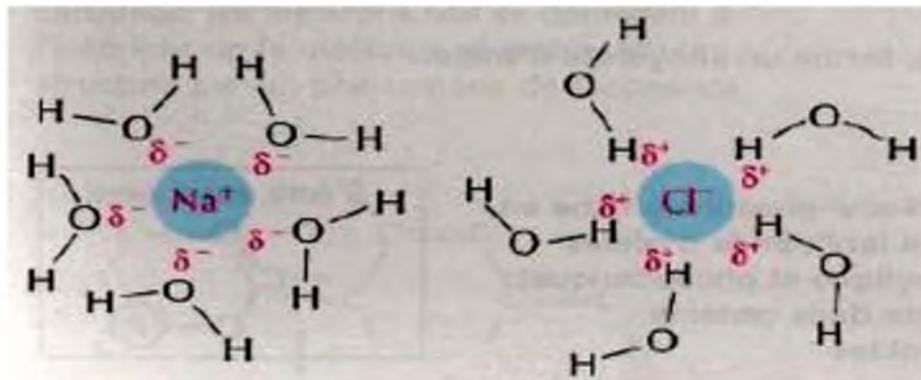


Figure I-14 : Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont grands, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion [27]. Hribar et *al* [17] ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux.

Références bibliographiques citées dans le chapitre I

- [1] D. Nogueira, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxydes en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [2] B. Guezzen, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II). Thèse Doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
- [3] MESSIKH Nabil, Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol). Thèse Doctorat, Université de Annaba, 2008.
- [4] Ka Ho YIM, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse Doctorat, École Centrale Paris, 2013.
- [5] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water-solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K. J. Chem. Eng, 2: 647-657, 2004.
- [6] Mohsen-Nia M, Modarress H, Mohammad Doulabi FS, Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol) + m-xylene+n-dodecane}. Fluid Phase Equilibria, 239:1-7, 2006.
- [7] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202,2009.
- [8] Azzedine Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006
- [9] René Rhode, Extraction liquide/liquide.PDF Cours d'extraction liquide-liquide de **René Rhode** Professeur de Génie Chimique en TS2 chimie Lycée Pradeau La Sède Tarbes, NOVEMBRE 1998.
- [10] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [11] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid+ cyclohexanone) at several temperatures. J. Chem. Thermodynamics, 37: 1288-1293, 2005.
- [12] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. J. Chem. Thermodynamics, 49: 39-45, 2012.

- [13] Emilian Koller, Aide-mémoire, Génie chimique, 3^e édition 2009 .
- [14] A.Bouraqui Idri.Extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acide Monocarboxyliques. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse 2006.
- [15] S. Djellouli della. Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvant diluant. Thèse de magister en génie des procédés. UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF.
- [16] Albright, P.S.; Williams, J.W., Trans. Faraday Soc. 1937, 33,247.
- [17] Hribar, B.; Southall, N.T.; Vlachy, V.; Dill, K.A, How Ions Affect the structure of Water. Am.Chem. Soc.2002, 124.
- [18] Lee, S.H.; Rasaiah, J.C., Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys. Chem. 1996, 100.
- [19] Rothmund, V.Z.Phys.Chem.Stoichiom.Verwandtschaftsl. 1900, 33,401, Cf.Glasstone, S.; Pound, A.J.Chem.Soc.1925,127,2660.
- [20] Debye, P.; McAulay, J. Phys. Z. 1925, 26, 22.
- [21] Buter, J. A.V.J. Phys. Chem. 1929, 33, 1015.
- [22] Debye, P.Z. Phys. Chem., Stoichiom.Verwandtschaftsl.1927, 130, 56.
- [23] Harned, Cf. H.S.; Owen, B.B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold: New YORK, 1950.
- [24] Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice- Hall 1969.
- [25] Tammann, G. Z.; Anorg. Allg. Chem.; Cf. ref 13. 1926,158, 25
- [26] McDevit, W.F.; Long, F. A. J.Am. Chm. Soc. 1952,74,1773.
- [27] Lee, S.H., Rasaiah, J. C.; Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys.Chem, 100.1996.

CHAPITRE II

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre II

Revue bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les équilibres entre phases liquides ainsi que la modélisation thermodynamique de ce phénomène est rapportée.

À travers cette étude, les différentes théories de l'effet de sel sur l'équilibre sont prises en considération aussi. Les différents travaux concernant la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont aussi décrits.

II.1. Modélisation de l'équilibre entre phases :

Durant les 20 dernières années, le domaine de la recherche sur l'identification des paramètres d'interaction et le calcul des équilibres entre phases s'est considérablement enrichi grâce, notamment, au développement des méthodes d'optimisation. Ces progrès ont permis de résoudre des problèmes auparavant difficilement solubles.

D'un point de vue général, l'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques se fait par des méthodes d'optimisation, en minimisant à chaque itération une fonction objective adaptée aux problèmes d'équilibre entre phases.

Dans la littérature, plusieurs travaux se rapportant au calcul et l'optimisation de l'équilibre entre phases liquides pour les systèmes électrolytes et non-électrolytes [1-12].

La procédure d'identification des paramètres d'interaction est principalement basée sur *i)* méthodes d'optimisation déterministes tels que : de la méthode de *Nelder & Mead*, la méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, méthode d'optimisation linéaire de contraintes successives, la méthode d'*Analyse des intervalles* et la méthode de *Newton* et quasi-

Newton. ii) méthodes stochastiques tels que : les algorithmes génétiques (GA), la méthode de la recherche de l'harmonie (ARH), la méthode de recherche avec tabous (ART), la méthode d'évolution différentielle (AED), la méthode aléatoire à effet Tunnel (AET) et l'optimisation par essaims particuliers (PSO).

En particulier, des travaux récents de Merzougui *et al* [1-4] ont testé plusieurs stochastiques techniques d'optimisation (la méthode de recuit simulé, les algorithmes génétiques, la méthode de harmonie) dans le domaine de l'identification des paramètres d'interaction binaires des modèle thermodynamique (NRTL et UNIQUAC) pour les systèmes ternaires et quaternaires.

Merzougui *et al.* [5], ont développé une approche basée sur les algorithmes Coucou et FireFly hybrides pour résoudre le problème de l'identification des paramètres d'interaction de l'NRTL et l'UNIQUAC pour plusieurs systèmes ternaires et quaternaires.

Srinivas et Rangaiah [6] ont étudié deux méthodes d'optimisation, l'évolution différentielle (ED) et la méthode de recherche avec tabous (RT) dans le domaine des équilibres des mélanges non réactifs, et ils ont proposé deux versions de (ED), afin d'améliorer les performances de l'algorithme.

Zhu et Xu [7], ont appliqué la méthode de recuit simulé dans les problèmes d'équilibre entre phases liquides et la stabilité de phases.

Srinivas et Rangaiah [8], ont évalué la performance de la méthode de recherche avec tabous (RT) sur un certain nombre de problèmes tels que : les équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-vapeur-liquide.

R.K. Sahoo *et al* [9], ont utilisé les algorithmes génétique (GA) pour estimé les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour des mélanges ternaires et quaternaires, et ils ont déterminé les valeurs des différents paramètres de fonctionnement des algorithmes génétiques.

Jarbas FERRARI [10] a appliqué les méthodes PSO et SA pour prédire l'équilibre de phases liquides. Il a démontré que les deux algorithmes SA et PSO sont capables d'estimer les

paramètres d'interaction binaires des modèles décrivant le comportement de l'équilibre liquide-liquide des systèmes binaires et multi-composants.

Saber et Shaw [11] ont calculé l'équilibre de phase liquide-liquide en utilisant la méthode des Rectangles diviseurs (DIRECT), ils ont montré que cette technique est robuste et rapide pour le problème des équilibres de phases.

Dans une étude récente, Bonilla-Petriciolet et Segovia-Hernández [12] ont testé différentes versions de la méthode PSO pour calculer l'équilibre de phases liquide-liquide des systèmes réactifs et non réactifs, leurs résultats montrent que la méthode classique PSO est une méthode fiable pour ces types des problèmes.

Teh et Rangaiah [13,14] ont fait une comparaison entre les algorithmes génétiques (GA) et la méthode de recherche avec tabous (RT) avec plusieurs algorithmes déterministes telles que la Méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, *méthode* d'optimisation linéaire *de* contraintes successives, la méthode d'Analyse des *intervalles* et la méthode de *Newton* et quasi-Newton pour le calcul des équilibres de phases liquide-liquide. Leur comparaison montre que les deux méthodes stochastiques peuvent être plus efficaces que les algorithmes déterministes.

Dans une autre étude récente de Ahmed M. E. Khalil *et al*, [15] ont appliqué trois méthodes algorithmes de *recherche gravitationnel*, Monkey et Krill Herd Swarm Algorithms pour les problèmes de stabilité de phase et la prédiction de l'équilibre entre phases liquides des mélanges réactives et non réactives.

Seif E.K. Fateen and Adrian Bonilla-Petriciolet [16], ont utilisé l'algorithme de recherche coucou basé sur le gradient pour calculer l'équilibre liquide-liquide de plusieurs mélanges et pour le problème de stabilité de phase, ils ont montré également que cette technique est robuste pour ces types de problèmes.

Jose Enrique Jaime-Leal *et al* [17] ont testé la méthode de *recherche coucou pour estimé les paramètres d'interaction des mélanges quaternaires basées sur les liquides ionique*, ils ont utilisé le modèle thermodynamique *e-NRTL*.

Seif E.K. Fateen and Adrian Bonilla-Petriciolet [18], ont appliqué *la technique de Essaim de Particule Intelligence sur le calcul des équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et pour le problème de stabilité de phase, ils ont montrant que cette méthode est robuste pour ces types de problèmes.*

Merzougui et al, [19] ont testé la technique de *retour-arrière(Backtracking)* basé sur les divergences pour calculer l'équilibre entre phases liquides de système ternaires et quaternaires. Ils ont utilisé cette technique d'optimisation avec les équations de fermetures pour estimer les paramètres d'interactions pour les différents mélanges. Les résultats obtenus montrent la fiabilité de cette technique dans la prédiction de l'équilibre entre phases liquides.

Hasseine *et al*[20], ont utilisé les algorithmes génétiques pour identifier les paramètres d'interaction des systèmes électrolytes, ils ont montré aussi la fiabilité de cette algorithme dans les mélanges électrolytes.

L'approche examinée dans ce travail consiste à utiliser plusieurs solveurs d'optimisation afin de déterminer les paramètres binaires d'interaction et calculer l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires. La performance de ces solveurs est comparée et discutée sur la base de la minimisation de la fonction objective, leur comparaison montre les méthodes d'optimisation utilisées pouvant être plus efficaces que les autres algorithmes.

II.2. Modélisation des équilibres entre les phases liquides :

Dans l'extraction par solvant, on est souvent en face aux problèmes soit de stabilité de phase ou bien le calcul de l'équilibre entre les phases, la simulation est un outil indispensable car elle nous permet d'avoir la nature de phase obtenu (homogène ou hétérogène) et permettre de représenter les données d'équilibres en domaine continue pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. De plus, la simulation par ordinateur nous permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires à la conception des procédés chimiques. Cependant, pour arriver à acquérir un modèle convenable, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

II.2.1. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES NON ELECTROLYTES :

Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i . L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$g(T, P, x) = g^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

Ou la quantité

$$g^{ex}(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

Correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux.

Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

II-2.1.1. Modèles de Van Laar et de Margules

Les modèles de *Van Laar* et de *Margules* permettent de décrire les systèmes binaires; une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs est proposée à l'aide de deux paramètres A_{12} et A_{21} fonctions de la température et obtenus à partir de données expérimentales.

Modèle de Van Laar

$$g^{ex} = RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$$

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \left(\frac{A_{ji}x_j}{A_{ij}x_i + A_{ji}x_j} \right)$$

Modèle de Margules

$$g^{ex} = RTx_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)$$

$$\ln \gamma_i = (2A_{ij} - A_{ji})x_j^2 + (2A_{ji} - A_{ij})x_j^3$$

Dans ces expressions, les coefficients A_{12} et A_{21} sont ajustables. Ils peuvent dépendre de la température, exceptionnellement de la pression (s'il faut représenter des données dans un très large domaine de pression), mais ils sont indépendants de la composition.

Ce type d'expression fonctionne en général assez bien pour représenter le comportement de systèmes binaires, mais leur généralisation aux systèmes multi-constituants est malaisée.

Des modèles thermodynamiques prédictives et semi-prédictives plus récents tels que ceux décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC) sont plus souvent employés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges multi composant.

II.2.1.2. Modèle de Wilson

Le modèle semi-prédictive de Wilson est proposé par GM. Wilson(1964), il fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules, provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye [21] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard [22].

Prausnitz et *al.*, [23] indiquèrent que ces méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

II.2.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [24]. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. L'expression de l'enthalpie libre d'excès repose donc sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également

de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique. Le modèle thermodynamique NRTL présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

II.2.1.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz (1975) [25], est comme le précédent (NRTL) fondé sur le concept de compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre ri) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface qi). Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte

les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume : ri et surface : qi) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire). Abrams et Prausnitz, ont constaté que pour les systèmes liquide- vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide- vapeur et liquide- liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et à plusieurs constituants, de non électrolytes tel que les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, etc.

II.2.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund *et al.* en 1975 [26]. L'idée fondamentale de son développement repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau. Les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

II.2.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES:

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces qui existent entre les espèces du mélange. Les systèmes électrolytes sont caractérisés par la présence des espèces moléculaires et des espèces ioniques, ayant pour résultat trois différents types d'interaction : ion-ion, molécule-molécule et ion-molécule. Les interactions ion-ion sont dominées par les forces électrostatiques entre les ions. Ces forces électrostatiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance séparant ces ions, et a ainsi un domaine plus grand que les autres forces intermoléculaires qui dépendent des puissances plus élevées de la distance réciproque. Excepté à courte distance, où d'autres forces sont relativement insignifiantes comparées aux forces électrostatiques inter ioniques.

Différents types de forces résultent des interactions entre molécule-molécule. Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc. Toutes ces forces sont connues être des forces à courte distance en nature. Les forces d'interaction ion-molécule sont également des forces à courte distance en nature. Les forces qui dominent sont des forces électrostatiques entre ions et dipôles permanents.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Huckel [27]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques

entre les ions, qui est physiquement raisonnable dans le cas des solutions diluées mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Robinson et Stokes [28] ont développé une équation pour le coefficient d'activité avec un seul paramètre en utilisant l'équation de Debye-Huckel. Leur équation a pu prédire raisonnablement les données expérimentales. Leur équation a suggéré qu'aux concentrations élevées les forces dominantes dans une solution d'électrolyte ne sont pas des forces électrostatiques mais celles causées par les interactions ion - solvants.

Depuis 1973, le modèle de Pitzer [29] a été largement utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolyte. Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Huckel.

Dans les modèles semi-empiriques il est habituel d'admettre deux contributions: une résultante des forces à longue distance et l'autre résulte des forces à courte distance.

Les termes de Debye-Huckel ou de Pitzer sont souvent utilisés pour représenter les forces à longue distance. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC,

II.2.2.1. Modèles Basés Sur NRTL

Le premier travail scientifique publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle NRTL était par Cruz et Renon [30]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activité ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 298.15°K.

L'approche utilisée dans leur modèle consiste à supposer les paires d'ions comme des molécules non dissociées, et les ions libres sont supposés entourés principalement par les molécules de solvant. Leur modèle avait quatre paramètres ajustables et permet de donner une bonne représentation des solutions aqueuses d'électrolyte concentrés.

Le modèle proposé par Chen et col [31, 32] est un modèle encourageant basé sur NRTL pour les solutions électrolytes. Ces auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation de Debye-Huckel proposé par Pitzer [33] pour représenter la contribution des forces à longue distance, et ils ont adopté la théorie NRTL [34] pour tenir compte de la contribution à courte distance. Deux

hypothèses sont à la base du développement de ce modèle: D'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques). En second lieu, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale). Le modèle résultant à deux paramètres ajustables donne de bons résultats pour la corrélation des données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié sur une large gamme de concentration et de température.

Prausnitz [35] développe un nouveau modèle pour le coefficient d'activité semblable à celui de Chen mais basé sur une combinaison plus raisonnable de la théorie de Debye-Huckel et du concept de composition locale.

Ball et col. [36] ont modifié le modèle de Cruz-Renon [30] afin d'obtenir les équations avec peu de paramètres binaires ajustables et qui peuvent prévoir les propriétés des mélanges, et ont réduits les paramètres ajustables de quatre à deux.

Récemment, Abovsky et col. [37] ont modifié légèrement le modèle de Chen [31,32] en considérant les paramètres d'interaction dans le modèle NRTL dépendant de la concentration.

II.2.2.2. Modèles Basés Sur NRF

Une nouvelle version du modèle NRTL de Renon et de Prausnitz [34] en termes des facteurs non aléatoires, NRF (**N**on **R**andom **F**actor), a été proposée par Haghtalab et col. [38-42] formellement semblables à celui proposé par Panayiotou et Vera [43]. Le modèle se compose de deux contributions dues aux forces à longue distance, représentées par la théorie de Debye-Huckel, et des forces à courte distance représentées par le terme NRF. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, le modèle est valide pour une large gamme de concentration d'électrolyte. Leurs résultats sont comparables aux modèles de deux-paramètres ou d'un-paramètre de Meissner [44,45] et de Bromley [46]. Le modèle présenté produit uniformément de meilleurs résultats et reproduit bien les données expérimentales.

II.2.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson

Le modèle de Wilson a été étendu aux systèmes électrolytes par plusieurs auteurs.

Khoshkbarshi et col. [47] ont étendu le modèle de Wilson pour les non électrolytes aux solutions d'électrolyte. Similairement aux extensions du modèle NRTL aux solutions d'électrolyte [38-40], les interactions à longue distance sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel [30-32] et les interactions à courte distance dans ce modèle sont exprimées par l'équation de Wilson [48].

Khoshkbarshi et col. [49] dans leur modèle suppose l'existence de trois types de cellules locales avec un cation, anion ou solvant comme molécule centrale. A cause de la répulsion forte entre les ions identiques (like-ion), ils ont supposé que seuls les ions de charge opposée peuvent exister dans le voisinage immédiat d'un ion central. Le modèle a été appliqué à plusieurs systèmes d'électrolytes simples et il a été démontré qu'il peut représenter les coefficients d'activité ioniques moyens avec une bonne précision.

Macedo *et col.*[50] dans une étude récente donne une forme modifiée du modèle de Wilson. Le modèle se compose de deux contributions: une due aux forces à longue distance représentée par l'équation de Pitzer [51] et l'autre est due aux forces à courte distance décrites par une expression de composition locale ayant la même forme que le modèle de Wilson pour les non électrolytes. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, Le modèle proposé par Macedo représente les coefficients d'activité ioniques moyens des électrolytes d'une manière très satisfaisante.

II.2.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC

L'application du modèle UNIQUAC pour les systèmes avec électrolytes a été premièrement développée par Christensen et col. [52]. En 1986, des résultats encourageants ont été rapportés par Sander et col.[53] concernant l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes eau/alcool/sel. Le modèle inclut une contribution des forces à longue distance, donnée par l'expression de Debye-Huckel et une contribution à courte distance représenté par l'équation UNIQUAC modifié avec la considération des paramètres d'interaction dépendant de la concentration.

Sander et col,[53] avait quelques difficultés pour appliquer l'expression de Debye-Huckel pour les systèmes de mélange de solvant. Cardoso et O'Connell [54] résout ce problème en dérivant des expressions rigoureuses pour les coefficients d'activité pour le cas des mélanges multi-sel multi- solvant.

Pour corriger la représentation des forces à longue-distance dans le modèle de Sander, Macedo et al [55] modifie convenablement le terme de Debye-Huckel, et étend la base de données de Sander et col. [53], publiant ainsi une nouvelle table de paramètres.

II.2.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC

Malgré son importance pour les systèmes non électrolytes, le modèle de contribution de groupe UNIFAC de Fredenslund et col. [26] n'a pas été utilisée autant prévu pour décrire les forces à courte distance dans les systèmes électrolytes.

Suivant les idées de Macedo et col. [55], Kikic et col.[56]dans leur modèle ont substitué l'équation UNIQUAC par l'équation originale UNIFAC avec les mêmes paramètres d'interaction entre les groupes de solvant rapportés par Gmehling [57]. Leur modèle prédit l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes Sel-mélange de solvant avec une bonne précision.

Références citées dans le chapitre II

- [1] A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi, Liquid-liquid Equilibria of {n-heptane + toluene +Aniline} ternary system: experimental data and correlation, Fluid Phase Equilibria 308(2011) 142–147.
- [2] Merzougui.A, Hasseine.A, Kabouche.A, Korichi. M, « LLE for the Extraction of Alcohol from Aqueous Solutions with diethyl ether and Dichloromethane at 293.15 K, Parameter Estimation Using a Hybrid Genetic Based Approach», Fluid Phase Equilibria 309 (2011) 161–167.
- [3] A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi; «Application of the Harmony Search Algorithm to Calculate the Interaction Parameters in liquid–liquid phase equilibrium modeling», Fluid Phase Equilibria 310 (2012) 161–167.
- [4] D.Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui, « Homotopy Method to Predict Liquid-Liquid Equilibria For Ternary Mixtures Of (Water + Carboxylic Acid+ Organic Solvent) », Fluid Phase Equilibria 313 (2012) 114– 120.
- [5] A. Merzougui, S.Regabe, A. Hasseine, D. Laiadi, Hybridization of Cuckoo Search and Firefly Algorithms to calculate the interaction parameters in phase equilibrium modeling problems, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 39(1), 2020
- [6] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 3410–3421.
- [7] Zhu, Y. and Xu, Z., A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the Simulated Annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations, Fluid Phase Equilibria., 154, 55 (1999).
- [8] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, Comput. Chem. Eng. 30 (2006) 1400–1415.
- [9] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, and A. Khanna, "Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations", Fluid Phase Equilib., vol. 239, pp. 107-119, 2006.
- [10] FERRARI Jarbas C. *et al.* Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, Fluid Phase Equilibria.,

- 2009, vol. 280, pp. 110-119
- [11] Nima Saber, John M. Shaw. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization, *Fluid Phase Equilibria* 264 (2007) 137-146
- [12] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.* 289 (2010), 110-121.
- [13] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Trans. IChemE* 80 (2002) 745–759.
- [14] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 1665–1679.
- [15] Ahmed M. E. Khalil *et al*, *Chemical Engineering Communications*, 203,(2016) 389-406
- [16] V.Bhargava, S-E.K. Fateen, A.Bonilla-Petriciolet, *Phase Equilibria*.337 (2013) 191 - 200.
- [17] J.E. Jaime-Leal, A.Bonilla-Petriciolet, V.Bhargava and S. E.K. Fateen., *Chemical Engineering Research Design*, 93 (2015) 464 - 472
- [18] *S.E. K. Fateen and A.Bonilla-Petriciolet*., *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 59 (2015) 186 - 200
- [19] A. Merzougui *et al.*, *Phase Equilibria*.388 (2015) 84 -92.
- [20] A. Hasseine, A. Kabouche, A.-H. Meniai, M. Korichi., *Desalination and Water Treatment*, 29 (2011) 47–55.
- [21] Orye, R. V., and J. M., Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 18
- [22] Scatchard, G., and G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.
- [23] Prausnitz .J.M.; Eckert, C.A.; Orye. R.V; O’Connel, J.P. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall. 1967.
- [24] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.* 50 (2004) 739–761.
- [25] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. *AIChE Journal*, 21(1): 116-128, 1975.
- [26] A. Fredenslund, L.J. Russelland, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 21(1975)1086-1099
- [27] Debye, P. ; Huckel, E. *Zur Theory der Electrolyte*. *Phys. Z.* 1923, 24, 185.
- [28] Robinson, R. A. ; Stokes, R. H. *Electrolyte solutions*, 2nd ed.; Butterworth: London,

- 1959.
- [29] Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I: Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268.
- [30] Cruz, J. L.; Renon, H. A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. *AIChE Journal*, 1978, 24, 817.
- [31] Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part 1: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1982, 28, 588.
- [32] Chen, C. C.; Evans, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1986, 32, 444.
- [33] Pitzer, K. S., Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1980a, 102, 2902.
- [34] Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local Comositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1968, 14, 135.
- [35] Yunda Liu, Allan H. Harve and John M. Prausnitz, *Chem. Eng. Comm.* 1989, 77, 43.
- [36] Ball, F., X., W. Furst, and H. Renon, *AIChE J.*, 1985, 31, 392.
- [37] Abovsky, V. ; Liu, Y. ; Watanasiri, S., *Fluid Phase Equilibria.*, 150(1998) 277.
- [38] Haghtalab, A.; Vera, J., H., *AIChE J.* 1988, 34, 803.
- [39] Haghtalab, A.; Vera, J., H., *AIChE J.* 1989, 35, 1052.
- [40] Haghtalab, A.; Vera, J. H. *AIChE J.* 1991, 37, 147.
- [41] Haghtalab, A.; Vera, H., *J. Chem. Eng. Data*, 1991a.,36, 332.
- [42] Haghtalab, A.; Vera, H., *J. Sol.Chem.*, 1991b., 20, 479,
- [43] Panayiotou, C., and J., H. Vera, *Fluid Phase Equilibria.*, 1980, 5, 55.
- [44] Meissner, H. P. ; Tester, J. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1972, 11, 128.

- [45] Meissner, H. P. ; Kusik, C. L., AICHE J. 1972, 18, 294.
- [46] Bromley, L.A., AICHE J. 1973, 19, 313.
- [47] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161.
- [48] Wilson, G. M. Vapor- Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 127
- [49] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161.
- [50] Xin Xu and Eugenia A. Macedo., Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 5702.
- [51] Pitzer, K. S., Electrolytes., J. Am. Chem. Soc. 1980a, 102, 2902.
- [52] Christensen, C., B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Fluid Phase Equilibria., 1983, 13, 297.
- [53] BO. Sander, Aage Fredenslund and Peter Rasmussen., Chem. Eng. Sci. 1986, 41, 5, 1171.
- [54] Cardoso, M. J. E. DeM.; O'Connell, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria., 1987, 33, 315.
- [55] Macedo, E. A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent Water Mixtures., Chem. Eng. Sci. 1990, 45, 875.
- [56] Kikic, I; Fermeglia, M.; Rasmussen, P. UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems., Chem. Eng. Sci., 1991, 46, 2775.
- [57] Jurgen Gmehling ; Peter Rasmussen ; Aage Fredenslund., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1982, 21, 118.

CHAPITRE III :

Matériels et Méthodes expérimentales

Chapitre III

Matériels et Méthodes Expérimentales

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les systèmes électrolytes et non-électrolytes (Eau /1-propanol/hexane), (Eau+éthanol+hexane +sel) et (Eau+phénol + xylène+sel) à 25°C. La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par la méthode de point trouble [1-7].

Étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide du système eau+soluté+solvant+sel.

III.1. Système Eau + 1-Propanol + Hexane + sel

Procédure expérimentale :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de sel inorganique (NaCl) sur l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (Eau + 1-Propanol +Hexane) à T= 25 °C et a la pression atmosphérique.

III.1.1 Produits chimiques utilisés :

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans le tableau(III.1).

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mole)	Densité d^{25}	Indice de Réfraction (n_D)
Eau (H ₂ O)	-	18.0153	0.9970	1.3333
1-propanol (C ₃ H ₈ O)	99.99	60.09502	0.8000	1.3837
Hexane (C ₆ H ₁₄)	99.98	86,1754	0,6594	1.3723

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés [8].

III.1.2 Matériels :

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g
- Agitateur (Nahita Modèle 690)
- Burette (Nahita) de 50 ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique.

III.1.3 Techniques expérimentales :

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble [2-5]. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et ont été utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des tie-line.

III.1.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires :

La construction de la courbe binodale se fait en deux parties :
Partie droite de la courbe: on prépare par pesée une série des mélanges binaires diluant + soluté (Eau + sel + 1-propanol) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant (Hexane) jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire a commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), et on note le volume de solvant (Hexane) versé. Et on mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Partie gauche de la courbe: nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont solvant + soluté (Hexane + 1-Propanol), et on ajoute le diluant + sel (Eau + sel) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

I.1.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires :

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaires de ; diluant + sel + soluté + solvant (Eau + sel + 1-Propanol + Hexane) de masse égale 100g

mais avec des concentrations différentes. A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 200 ml pour une durée de 24 heures. Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

III.2. Système Eau+ éthanol +hexane+ sel

III.2.1 Matières et Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à étudier expérimentalement l'effet de certains sels (chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de potassium) à différentes concentrations massiques (5%, 10%) sur l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (semi-quaternaire) totalement immiscible : (Eau + Ethanol + Hexane + Sel) ; À la température ambiante et une pression atmosphérique constante.

Toutes les expériences sont réalisées au niveau des laboratoires de chimie industrielle.

III.2.1.1 Produits chimiques utilisés:

Comme connu, pour un système d'extraction liquide-liquide il y a au moins trois constituants: Le diluent, le soluté et le solvant ; outre que ces constituants notre système contient un sel.

a. Le diluent :

L'eau distillée, c'est le liquide dans lequel on dissout le soluté au premier lieu.

Tableau III-2 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'eau.

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Formule	H ₂ O	Point de fusion	0°C
Etat physique	liquide	Température d'ébullition	100 °C
Couleur	incolore	Masse molaire	18 g/mol
Odeur	Inodore		

b. Le soluté :

L'éthanol, c'est la substance dont on discute son extraction dans le système donnée ;

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction du liquide : 1 vol. d'éthanol + 1 vol. d'eau donnent 1,92 vol. de mélange.

Propriétés physico-chimiques :

Le tableau ci-après représente quelques caractéristiques de l'éthanol.

Tableau III-3 : Propriétés physico-chimiques de l'éthanol [9].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Formule	C ₂ H ₆ O	Point de fusion	-114°C
Etat physique	liquide	Température d'ébullition	78 à 78,5 °C
Couleur	incolore	Viscosité	0,326 mPa.s (20°C)
Odeur	plutôt agréable	Densité	0,789
Masse molaire	46,07 g/mol	Solubilité dans l'eau	Très soluble

Utilisations :

- Solvant utilisé dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésifs, explosifs, parfums, cosmétiques, l'industrie pharmaceutique...
- Matière première pour la production de nombreux composés : acide acétique, acrylate d'éthyle, acétate d'éthyle, éthers de glycol, éthylamine, éthylène, éthers-oxydes notamment l'ETBE (éthyl- tert -butyl-éther)...
- Constituant de carburants : le « bioéthanol », éthanol obtenu à partir de matières premières végétales, peut être utilisé seul ou avec de l'essence ; les mélanges essence-éthanol renferment 5 à 95 % de bioéthanol selon les pays.
- Désinfectant, biocide.

c. Le solvant :

L'hexane, c'est le liquide utilisé pour faire extraire le soluté à partir du diluent. L'hexane est un liquide très volatil, ayant une odeur d'hydrocarbures semblable à celle des carburants ; Il est pratiquement insoluble dans l'eau (env. 10 mg/l à 20 °C) ; il est miscible à

de nombreux solvants organiques. En outre, c'est un bon solvant des graisses, cires, résines... Dans les conditions normales d'emploi, l'hexane est un produit stable [10].

Propriétés physico-chimiques :

Le tableau ci-après regroupe quelques caractéristiques physiques et chimiques de l'hexane.

Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques de l'hexane [10].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	liquide	Formule	C ₆ H ₁₄
Couleur	incolore	Pression de vapeur	100mmHg, 16°C
Odeur	caractéristique	T. d'inflammation	260°C
Masse molaire	86.18 g/mol	Densité	0.66
Point de fusion	-95°C	Viscosité	0.326 mPa.s (20°C)
Température d'ébullition	69°C	Solubilité dans l'eau	Pratiquement insoluble

Utilisations :

- Solvant d'extraction des huiles végétales.
- Milieu réactionnel et solvant dans la fabrication des polyoléfines, caoutchoucs synthétiques et produits pharmaceutiques.
- Formulation de divers produits notamment colles, peintures et encres d'imprimerie.
- Agent dénaturant pour l'alcool.

Par ailleurs, l'hexane est un constituant de certains carburants et solvants pétroliers, notamment des essences spéciales.

d. Les sels

- Chlorure de sodium :

Tableau III-5 : Quelques propriétés physiques de chlorure de sodium [11].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, cristaux cubiques	Solubilité dans l'eau	357-391,2 g/L
Couleur	Blanc	Masse molaire	58,443g/mol
Formule	NaCl	Moment dipolaire :	9,00117 D

- Chlorure de potassium :

Tableau III-6 : Quelques propriétés physiques de chlorure de potassium [11].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, cristaux cubiques	Solubilité dans l'eau	340 g/L à 20 °C
Couleur	Blanc	Masse molaire	74,551g/mol
Formule	KCl	Moment dipolaire :	10,269 D

- Chlorure de lithium :

Tableau III-7 : Quelques propriétés physiques de chlorure de lithium [11].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, cristaux cubiques	Solubilité dans l'eau	769-1250 g/l
Couleur	Blanc	Masse molaire	42,394g/mol
Formule	LiCl	Moment dipolaire :	7,12887 D

III.2.1.2 Matériel utilisé :

- ✓ Balance électronique
- ✓ Agitateur + un barreau magnétique
- ✓ Bêchers, pipette, spatule.
- ✓ Ampoule à décanter, support.

III.2.2 Mode Opérateur**III.2.2.1 Préparation des solutions :**

Pour chaque sel on prend deux fractions: 5% et 10% de la phase aqueuse.

A chaque fois (fraction) on fait varier les quantités des constituants : Le diluant, le soluté et le solvant. Étant donné que la fraction du sel est déterminée par rapport à la phase aqueuse et que le poids de cette dernière varie à chaque reprise donc la masse de sel varie par conséquent.

Le tableau suivant résume les quantités prises pour chaque opération d'extraction :

Tableau III-8 : La composition des mélanges d'extraction.

A (diluant)	C (Soluté)	B (Solvant)	S (Sel)
70%	10%	20%	(5 ; 10) % de A
60%	15%	25%	(5 ; 10) % de A
50%	20%	30%	(5 ; 10) % de A
40%	30%	30%	(5 ; 10) % de A
35%	35%	30%	(5 ; 10) % de A

Les mesures sont faites de la même manière et même procédure pour toutes les opérations d'extraction, prenant alors à titre d'exemple le premier mélange :

Pour une solution de 100g ;

Mélange 01 : Tableau III-9 : La composition massique de mélange1.

A (diluant)	C (Soluté)	B (Solvant)	S (Sel)
70%	10%	20%	5% de A
66,5g	10g	20g	3,5g

Sel : $m_S = 70 * 0,05 = 3,5g$

Diluent : Eau : $m_A = 70 - 3,5 = 66,5g$

Soluté : Ethanol : $m_C = 10g$

Solvant : Hexane $m_B = 20g$

} Charge (phase aqueuse) = 80g

Solvant (phase organique) = 20g

Ainsi sont préparés tous les mélanges dont les compositions sont données dans le tableau III-6

III.2.2.2 Procédure de travail

- Les masses des produits sont déterminées à l'aide d'une balance électronique (YP402N) avec une incertitude de 0.01g.
- On verse, dans un bécher, la phase aqueuse (eau), le soluté (éthanol) et la phase organique (Hexane) ; On leur ajoute la quantité pesée de sel, Le mélange est ensuite agités sur un agitateur magnétique ; Au bout de deux heures, l'extraction est presque maximale, l'équilibre est donc atteint, c'est-à-dire la concentration des phases reste constante.
- Ensuite le mélange est laissé reposer dans l'ampoule à décanter, pendant trois heures. Ainsi les phases sont de nouveaux séparées en les récupérant dans des béchers.
- Finalement on procède à la mesure des poids des phases afin d'en déterminer la composition en fraction massique de chaque constituant.

Les images suivantes représentent les étapes de travail ;



1° : Pesée



2° : Agitation



3° : Décantation

Figures III-1 : Les étapes de travail pour réaliser l'extraction et atteindre l'équilibre.

III.2.3 Détermination des compositions des phases à l'équilibre

III.2.3.1. Composition de l'extrait

a. la fraction massique du diluant :

L'eau, étant immiscible avec l'hexane, n'existe pas dans la phase extrait ;

$$x_A^E = 0$$

----- III-1

b. La fraction massique de Solvant

$$x_B^E = \frac{m_B^E}{m^E}$$

----- III-2

m^E : Masse totale d'extrait.

m_B^E : Masse de solvant dans la phase extrait, elle ne varie pas (immiscible avec l'eau) ; on prend alors la masse initiale du solvant.

c. La fraction massique du soluté :

$$x_C^E = \frac{m_C^E}{m^E}$$

----- III-3

m_C^E : Masse de soluté dans la phase extrait.

En considérant que la phase organique ne contient que le solvant et la quantité extraite du soluté, on écrit :

$$m^E = m_C^E + m_B^E \quad \text{cela donne :} \quad m_C^E = m^E - m_B^E$$

L'équation III- 3 s'écrit alors comme suit :

$$x_C^E = \frac{m^E - m_B^E}{m^E} \quad \text{----- III-4}$$

d. La fraction massique du sel :

Le sel ne se dissout pas dans la phase organique, la teneur de cette dernière en sel sera alors nulle.

$$x_S^E = 0. \quad \text{----- III-5}$$

III.2.3.2. Composition de raffinat

a. La fraction massique du diluent :

$$x_A^R = \frac{m_A^R}{m^R} \quad \text{----- III-6}$$

m^R :Masse totale de raffinat

m_A^R : Masse de diluant dans la phase raffinat ; elle reste invariable car les phases sont immiscibles, on prend alors la masse initiale de l'eau.

b. La fraction massique du solvant :

$$x_B^R = 0. \quad \text{----- III-7}$$

Le solvant n'existe pas dans la phase raffinat à cause de son immiscibilité totale avec l'eau.

c. La fraction massique du soluté

$$x_C^R = \frac{m_C^R}{m^R} \quad \text{----- III-8}$$

m_C^R : Masse de soluté dans la phase raffinat ; La quantité de l'éthanol, par le fait de l'extraction, est distribuée entre les deux phases aqueuse et organique ; la masse totale de soluté sera alors la somme, on écrit :

$$m_C = m_C^R + m_C^E \text{ cela donne } m_C^R = m_C - m_C^E$$

L'équation III-8 s'écrit alors comme suit :

$$x_C^R = \frac{m_C - m_C^E}{m^R} \text{ ----- III-9}$$

III.3. Eau+ phénol +xylène+ sel

Procédure expérimentale :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + phénol +xylène).

Ainsi que les systèmes semi -quaternaires (eau + phénol+ xylène+ sel (NaCl, KCl et LiCl)) à 25°C et pression atmosphérique.

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction des solvants xylène pour la séparation de phénol à partir des solutions aqueuses.

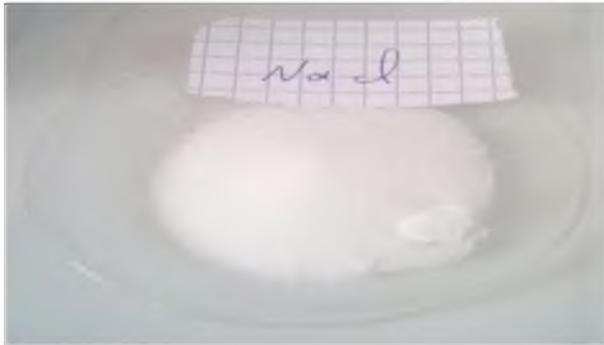
III.3.1.Produits chimiques utilisés :

Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés dans notre travail.

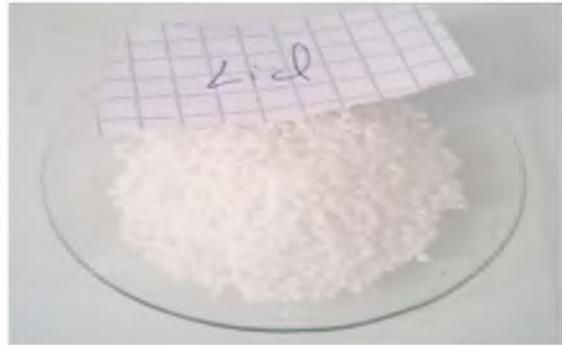
Tableau III-10 : Propriétés physiques de produits chimiques utilisés dans notre travail :

Produits chimiques	Pureté (%)	Point d'ébullition (C°)	Densité (d)	Masse molaire (g/mol)	Etat physique
Eau distillé	/	100	1	18	liquide
Phénol		181.8	1.07	94.11	Liquide-solde
Xylène		144.4	0.88	106.16	liquide
Chlorure De sodium NaCl	99.5	810	2.17	58.5	Solide, cristaux cubiques

Chlorure De potassium KCl	99.5	770	/	74.5	Solide, cristaux cubique
Chlorure de lithium LiCl		1360		42.394g/mol	Solide, cristaux cubique



Figures III-2 : Chlorure de Potassium.

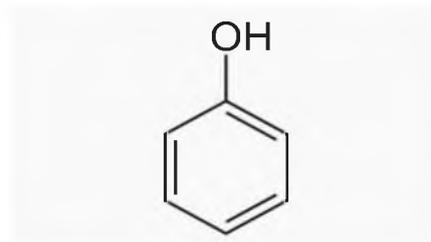


Figures III-3 : Chlorure de Lithium.

a. Phénol (le soluté):

Le phénol, appelé aussi hydroxy benzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est composé d'un noyau phénylène et d'une fonction hydroxyle.

Il est partiellement miscible à l'eau au-dessous de 70C°, totalement miscible à température plus élevée.



Figures III-4 : Formule de Phénol.

➤ Quelques propriétés physiques et chimiques :

Tableau III-11 : Propriété Physique et Chimique de Phénol.

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Moment dipolaire	1,224+- 0,008 D
T fusion	43C°
Solubilité	76,04 g/l
T ébullition	182C°
Diamètre moléculaire	0,557 nm

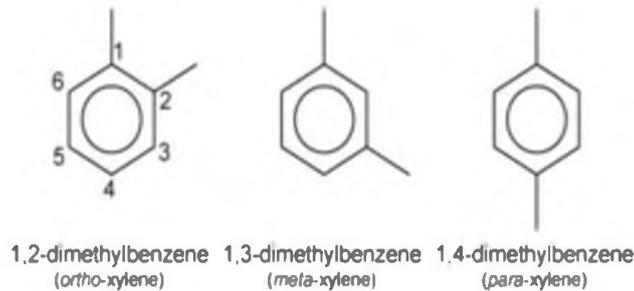
➤ Utilisation :

- Les deux tiers de la production de phénol sont utilisés pour produire des plastiques.
- En parfumerie : thymol, eugénol, vanilline, etc.
- Il est utilisé pour la production de papier.

b. xylène(le solvant) :

Le xylène ou diméthylbenzène est un groupe d'hydrocarbures aromatiques dérivés méthyles du benzène. Il est représenté par trois isomères structuraux :

1,2-diméthylbenzène, 1,3-diméthylbenzène et 1,4-diméthylbenzène (appelés respectivement ortho, méta et para-diméthylbenzène).



Figures III-5 : Formule de l'xylène.

➤ Quelques propriétés physiques et chimiques :

Tableau III-12 : Propriétés physiques et chimiques de l'xylène. [12]

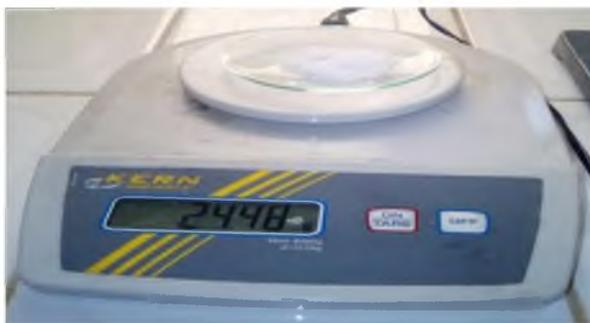
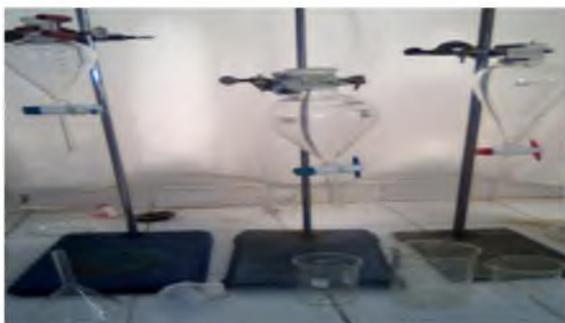
Température de fusion	-47,87 C (m-xylène) et 13,26C°(p-Xylène).
La densité	0,87
L'odeur du xylène	Détectable pour des concentrations de l'ordre de 0,08 à 3,7 ppm.
Point critique	357,18C°-343,9C°
Paramètre de solubilité	18 MPA

➤ Utilisation :

1. Il est utilisé comme solvant, notamment en tant que céruménolytique.
2. Il est aussi utilisé par les industries de l'impression, du cuir.
3. Il est utilisé comme réactif de départ pour la production d'acide téréphtalique.

III.3.2. Matériels :

- Balance électrique (EMB 600 2) avec une précision 0.01 g.
- Agitateur (Nahita Modèle 690).
- Burette (Nahita) .
- Réfractomètre (modèle 2WAJ).
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100 ml.
- Becher, support, barre magnétique, Phénol.



Figures III-6 : Matériels Utiliser.

III.3.3. Mode Opératoire :

III.3.3.1.Préparation des solutions :

Pour chaque sel on prend deux fractions: 5% et 10%et 15% de la phase aqueuse.

A chaque fois (fraction) on fait varier les quantités des constituants : Le diluant, le soluté et le solvant. Etant donné que la fraction du sel est déterminée par rapport à la phase aqueuse et que le poids de cette dernière varie à chaque reprise donc la masse de sel varie par conséquent.

Tableau III-13 : Quantités en gramme prises pour chaque opération d'extraction :

Le Diluant(A)	Le Soluté(B)	Le Solvant(S)	Le Sel(C)
60	20	20	(5, 10, 15)% de A
58	17	25	(5, 10, 15)% de A
57	13	30	(5, 10, 15)% de A

55	10	35	(5, 10, 15)% de A
50	10	40	(5, 10, 15)% de A
45	10	45	(5, 10, 15)% de A

Les mesures sont faites de la même manière et même procédure pour toutes les opérations d'extraction, prenant alors à titre d'exemple le premier mélange :

Pour une solution de 100g ;

Mélange 01 :

Tableau III-14 : La composition massique de mélange1.

Diluant(A)	Soluté(C)	Solvant(B)	Sel(S)
60%	20%	20%	5% de A
57g	20 g	20 g	3 g

Sel : $m_S = 60 * 0,05 = 3g$

Diluent : Eau : $m_A = 60 - 3 = 57g$

Soluté : Phénol : $m_C = 20g$

} Charge (phase aqueuse) = 80g

Solvant: Xylène: $m_B = 20g$

Solvant (phase organique) = 20g

Ainsi sont préparés tous les mélanges dont les compositions sont données dans le tableau III-14

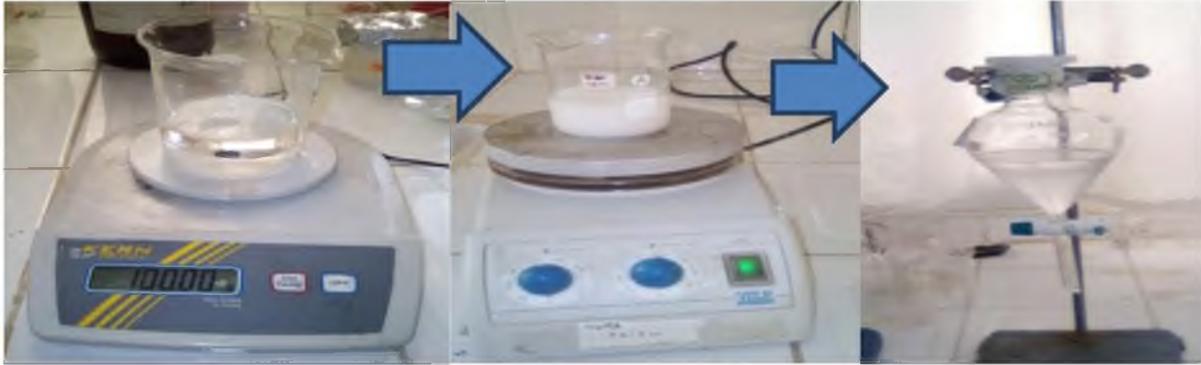
III.3.3.2. procédure de travail:

Des quantités connues de solvant (xylène), de l'eau et du sel sont bien déterminée et mélangées dans un bécher à une température et pression atmosphérique.

Le mélange est agité pendant une heure sans sel et 2 heures avec sel jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique et après 10 heures au repos dans des ampoules à décanter, les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure.

Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la figure (III-7) :



1° Détermination des masses.

2° Agitation.

3° Décantation.

Figures III.7 : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

III.3.4. Détermination des compositions des phases à l'équilibre [13] :

III.3.4. 1. Composition de l'extrait :

a. La fraction massique du diluant :

L'eau, étant immiscible avec l'hexane, n'existe pas dans la phase extrait ;

$$x_A^E = 0$$

----- III-1

b. La fraction massique de Solvant

m^E : Masse totale d'extrait.

$$x_B^E = \frac{m_B^E}{m^E}$$

----- III-2

m_B^E : Masse de solvant dans la phase extrait, elle ne varie pas (immiscible avec l'eau) ; on prend alors la masse initiale du solvant.

c. La fraction massique du soluté :

$$x_C^E = \frac{m_C^E}{m^E}$$

----- III-3

m_C^E : Masse de soluté dans la phase extrait.

En considérant que la phase organique ne contient que le solvant et la quantité extraite du soluté, on écrit :

$$m^E = m_C^E + m_B^E \text{ cela donne : } m_C^E = m^E - m_B^E$$

L'équation III- 3 s'écrit alors comme suit :

$$x_C^E = \frac{m^E - m_B^E}{m^E} \text{ ----- III-4}$$

d. La fraction massique du sel :

Le sel ne se dissout pas dans la phase organique, la teneur de cette dernière en sel sera alors nulle.

$$x_S^E = 0. \text{ ----- III-5}$$

III.3.4.2. Composition de raffinat :

a. La fraction massique du diluant :

$$x_A^R = \frac{m_A^R}{m^R} \text{ ----- III-6}$$

:Masse totale de raffinat

m_A^R : Masse de diluant dans la phase raffinat ; elle reste invariable car les phases sont immiscibles, on prend alors la masse initiale de l'eau.

b. La fraction massique du solvant :

$$x_B^R = 0. \text{ ----- III-7}$$

Le solvant n'existe pas dans la phase raffinat à cause de son immiscibilité totale avec l'eau.

c. La fraction massique du soluté :

$$x_C^R = \frac{m_C^R}{m^R} \text{ ----- III-8}$$

m_C^R : Masse de soluté dans la phase raffinat ; La quantité de l'éthanol, par le fait de l'extraction, est distribuée entre les deux phases aqueuse et organique ; la masse totale de soluté sera alors la somme, on écrit :

$$m_C = m_C^R + m_C^E \text{ cela donne } m_C^R = m_C - m_C^E$$

L'équation III-8 s'écrit alors comme suit :

$$\boxed{x_C^R = \frac{m_C - m_C^E}{m^R}} \quad \text{----- III-9}$$

Références bibliographiques de chapitre III

- [1] S.W. Briggs, E.W. Comings, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 411–417.
- [2] J.J. Otero, J.F. Comesana, ~ J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000)898–901.
- [3] J.J. Otero, J.F. Comesana, ~ J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001)1452–1456.
- [4] T.M. Letcher, S. Ravindran, S.E. Radloff, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 177–188.
- [5] A. Merzougui et al, *Fluid Phase Equilib.*309 (2011) 161–167.
- [6] D.Laiadi, A.Hasseine, A.Merzougui, *Fluid Phase Equilib.*313 (2011)114–120
- [7] A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi, *Fluid Phase Equilib.* 324 (2012) 94–101.
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 14/12/2018).
- [9] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 12/10/2018).
- [10] « Hexane » ; INRS, fiche toxicologique n°113 ; Edition 2008.
- [11] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 14/12/2018).
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 08/03/2019).
- [13] A.Merzougui, expérimentation, modélisation et optimization des équilibres liquide-liquide, thèse de doctorat en sciences, Université de Biskra, 2013.

CHAPITRE IV :

DISCUSSION DES RESULTATS

Chapitre IV

Discussion des Résultats

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus (expérimentales et de la modélisation). Ce chapitre est subdivisé en deux, Le premier est consacré aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides des systèmes électrolytes.

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés. L'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques tels que : NRTL, UNIQUAC est basée sur un code de MatLab.

IV.2 Résultats expérimentaux :

IV.2.1 Étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3) :

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau+Propanol+hexane + NaCl) à 298.15 K.

Dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les différents résultats expérimentaux de l'effet de sel (NaCl) sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau+1-Propanol+Hexane) à 298.15 K obtenus.

Dans cette étude expérimentale, on suppose que :

- La solubilité de sel est nulle dans la phase riche en solvant (Hexane).
- Les concentrations du sel (NaCl) sont 0%, 5%, 10% et 15% de l'eau (Eau salée).

IV.2.1.1. Système (Eau+Propanol+hexane) à 25°C :**IV.2.1.1.1. Courbe de miscibilité :**

Les résultats expérimentaux, sont présentés dans la figure (IV.1) et montrés dans le tableau (IV.1).

Eau	1-Propanol	Hexane	n_D
0.9995	0.0000	0.000 47	1.3331
0.8907	0.0893	0.0200	1.3396
0.7806	0.1794	0.0400	1.3427
0.7071	0.2329	0.0600	1.3472
0.6491	0.2709	0.0800	1.3490
0.5998	0.3002	0.1000	1.3544
0.5562	0.3238	0.1200	1.3550
0.5168	0.3432	0.1400	1.3615
0.4159	0.3841	0.2000	1.3649
0.3080	0.4120	0.2800	1.3670
0.1673	0.4127	0.4200	1.3680
0.1361	0.4039	0.4600	1.3701
0.1219	0.3981	0.4800	1.3720
0.1085	0.3915	0.5000	1.3751
0.0735	0.3665	0.5600	1.3790
0.0543	0.3457	0.6000	1.3809
0.0383	0.3217	0.6400	1.3825
0.0314	0.3086	0.6600	1.3892
0.0201	0.2799	0.7000	1.3918
0.0117	0.2483	0.7400	1.3942
0.0064	0.2136	0.7800	1.3961
0.0048	0.1952	0.8000	1.3963
0.0040	0.1760	0.8200	1.3852
0.0010	0.0000	0.999	1.3804

Tableau IV.1. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système :

{Eau+ NaCl (0%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.

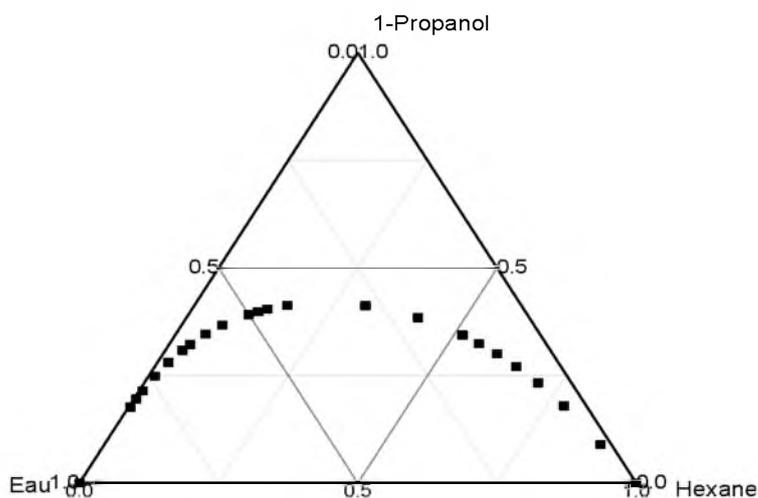


Figure IV.1 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système :
Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (0%)} (3) à 25°C.

IV.2.1.1.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line):

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.2) et illustrent dans la figure (IV.2)

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.0051	0.0297	0.9652	0.7462	0.1887	0.0651
0.0073	0.0904	0.9023	0.5469	0.3071	0.146
0.0083	0.1135	0.8782	0.2817	0.3823	0.336
0.0084	0.1481	0.8435	0.2063	0.3881	0.4056
0.0325	0.2002	0.7673	0.0999	0.3505	0.5496

Tableau IV.2 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système
Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (0%)}(3) à T = 298.15 K.

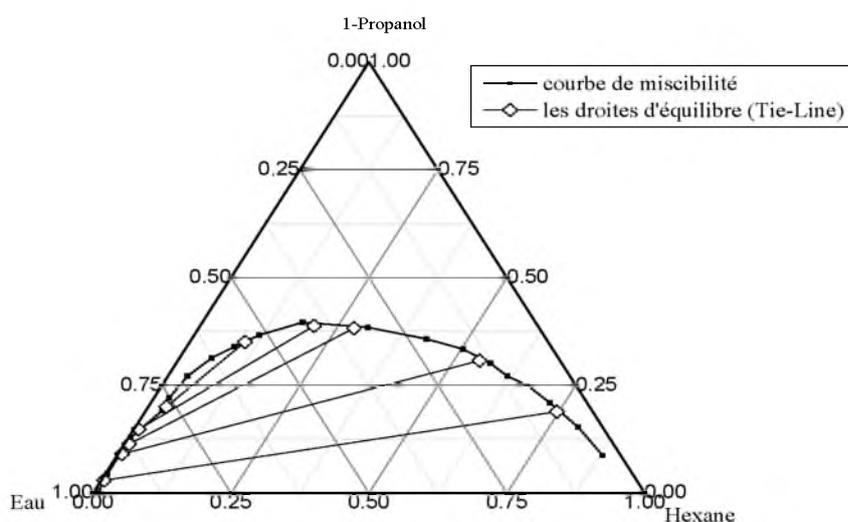


Figure IV.2 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + Eau (3) à $T = 298.15$ K.

IV.2.1.2. Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl (5%)) à 25°C :

IV.2.1.2.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.3) et montrés dans le tableau (IV.3).

water	Propanol	hexane	nd
0,8762	0.0990	0.0248	1.3457
0.7954	0.1655	0.0391	1.3486
0.7151	0.2262	0.0587	1.3492
0.6547	0.2667	0.0786	1.3542
0.6043	0.2926	0.1031	1.3582
0.5587	0.3187	0.1226	1.3658
0.5017	0.3475	0.1508	1.3689
0.4165	0.3678	0.2157	1.3692
0.2930	0.3997	0.3073	1.3735
0.1833	0.4140	0.4027	1.3782
0.1131	0.3794	0.5075	1.3795

0.1131	0.3794	0.5075	1.3824
0.0468	0.3216	0.6316	1.3856
0.0285	0.2783	0.6932	1.3892
0.0176	0.2349	0.7475	1.3943
0.0160	0.2031	0.7809	1.4056
0.0021	0.1308	0.8671	1.3985
0.0049	0.0500	0.9451	1.3852
0.0042	0.0066	0.9892	1.3808

Tableau IV.3. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.

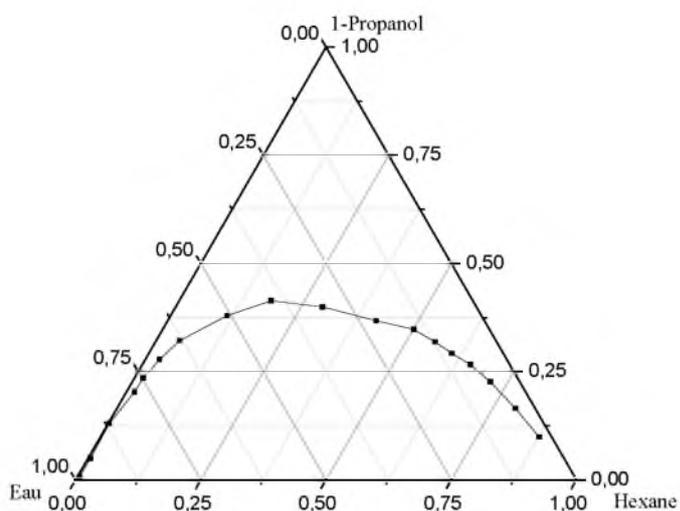


Figure IV.3 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à 25°C.

IV.2.1.2.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line):

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.4) et illustrent dans la figure (IV.4)

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
0.0070	0.0210	0.972	0.8170	0.1424	0.0406
0.0144	0.0413	0.9443	0.6802	0.2407	0.0791
0.0088	0.0673	0.9239	0.4727	0.3505	0.1768
0.0070	0.0962	0.8968	0.3593	0.3823	0.2584
0.0124	0.1453	0.8423	0.1452	0.3851	0.4697

Tableau IV.4 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à $T = 298.15$ K.

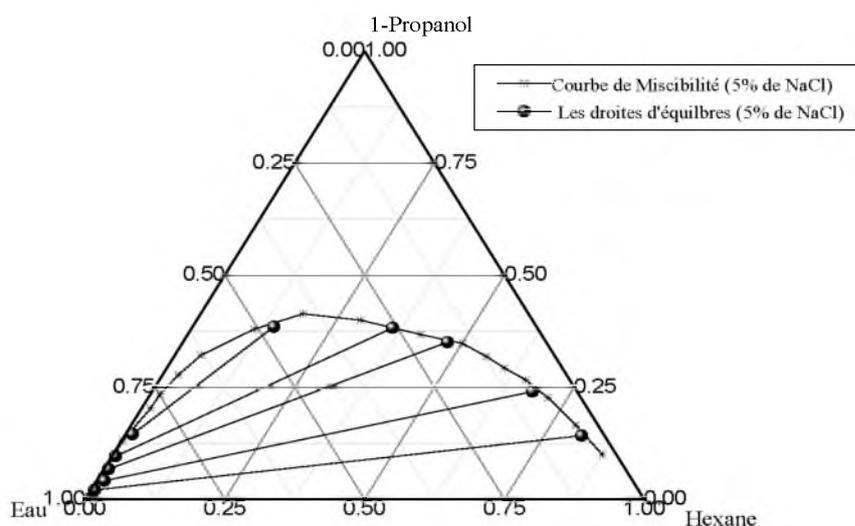


Figure IV.4 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à 25°C .

IV.2.1.3. Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl_(10%)) à 25°C :**IV.2.1.3.1. Courbe de miscibilité :**

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.5) et montrés dans le tableau (IV.5).

water	Propanol	hexane	nd
0.868	0.1193	0.0127	1.3512
0.7819	0.1973	0.0208	1.3564
0.7016	0.2580	0.0404	1.3599
0.6344	0.3071	0.0585	1.3605
0.5821	0.3418	0.0761	1.3652
0.5463	0.3533	0.1004	1.3682
0.4854	0.3851	0.1295	1.3721
0.3944	0.4170	0.1886	1.3762
0.2822	0.4313	0.2865	1.3794
0.1574	0.4460	0.3966	1.3862
0.0882	0.4140	0.4978	1.3885
0.0558	0.3736	0.5706	1.3954
0.0267	0.3418	0.6315	1.3986
0.0066	0.2870	0.7064	1.4105
0.0032	0.2436	0.7532	1.4250
0.0070	0.2060	0.7870	1.4246
0.0035	0.1280	0.8685	1.4028
0.00254	0.0500	0.9475	1.3902
0.0042	0.0066	0.9892	1.3878

Tableau IV.5. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.

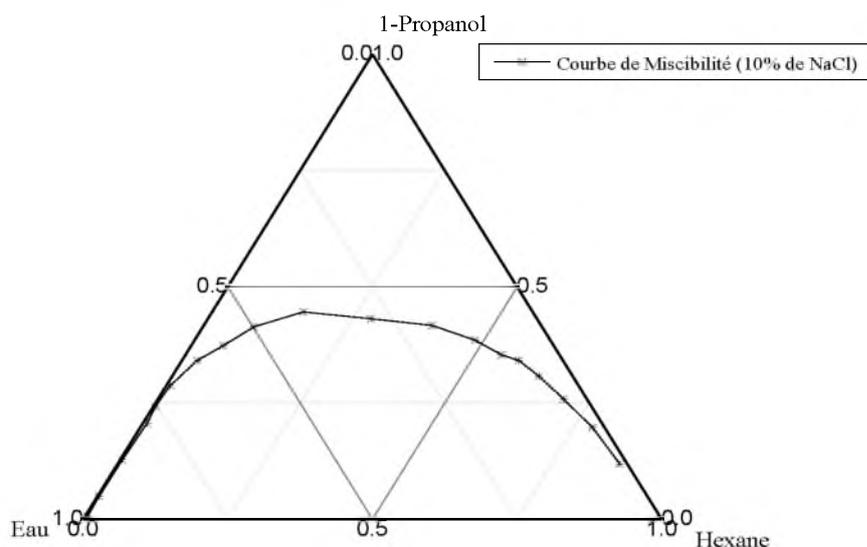


Figure IV.5 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à 25°C.

IV.2.1.3.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line):

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.6) et illustrent dans la figure (IV.6)

Phase Raffinat (10% de NaCl)			Phase Extrait		
X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
0.0100	0.0160	0.974	0.7480	0.2204	0.0316
0.0051	0.0297	0.9652	0.6087	0.3187	0.0726
0.0067	0.0615	0.9318	0.4783	0.3794	0.1423
0.0063	0.0875	0.9062	0.3204	0.4198	0.2598
0.0097	0.1308	0.8595	0.1742	0.4371	0.3887

Tableau IV.6 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à $T = 298.15$ K.

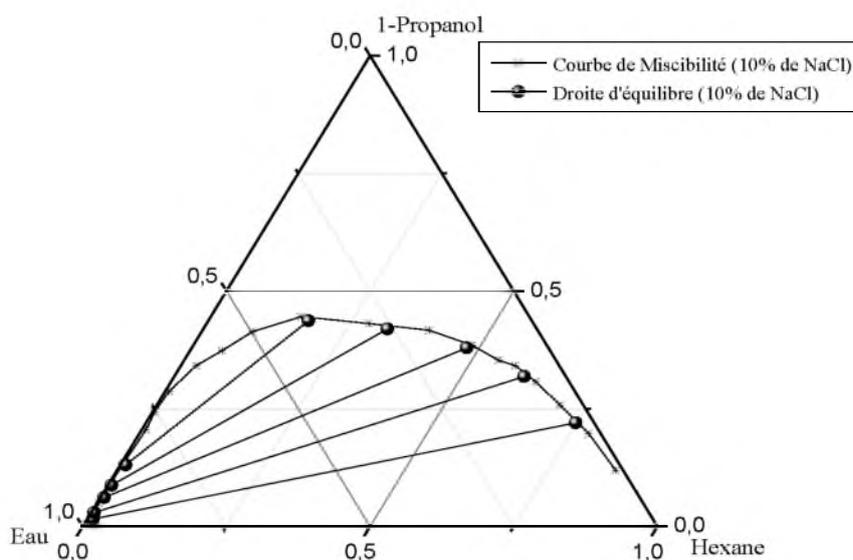


Figure IV.6 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane(1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)}(3) à 25°C.

IV.2.1.4. Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl_(15%)) à 25°C :

IV.2.1.4.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.7) et montrés dans le tableau (IV.7).

water	Propanol	hexane	nd
0.8480	0.1453	0.0067	1.3573
0.7625	0.2262	0.0113	1.3582
0.6789	0.2984	0.0227	1.3609
0.6060	0.3591	0.0349	1.3634
0.5447	0.3967	0.0586	1.3670
0.4984	0.4140	0.0876	1.3694
0.4440	0.4430	0.1130	1.3780
0.3570	0.4719	0.1711	1.3797

0.2469	0.4920	0.2611	1.3802
0.1313	0.4777	0.3910	1.3878
0.0547	0.4458	0.4995	1.3896
0.0278	0.3997	0.5725	1.3967
0.0090	0.3621	0.6289	1.3990
0.0009	0.2984	0.7007	1.4118
0.0052	0.2349	0.7599	1.4282
0.0041	0.2105	0.7854	1.4232
0.0023	0.1313	0.8664	1.4106
0.0020	0.0490	0.9490	1.3935
0.0041	0.0057	0.9902	1.3902

Tableau IV.7 Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (15%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.

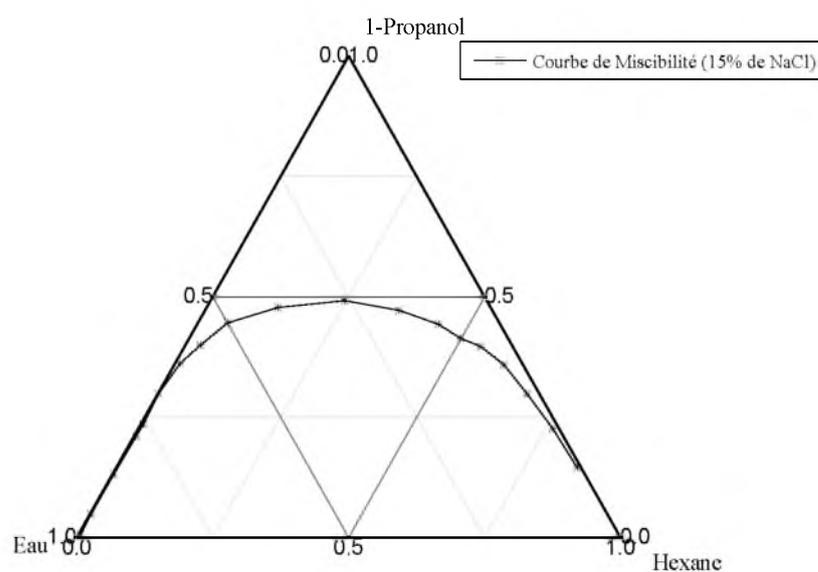


Figure IV.7 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)} (3) à 25°C.

IV.2.1.4.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line):

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.8) et illustrent dans la figure (IV.8)

Phase Raffinat (15% de NaCl)			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.0073	0.0152	0.9775	0.7309	0.2494	0.0197
0.0026	0.0297	0.9677	0.5856	0.3649	0.0495
0.0014	0.0470	0.9516	0.4085	0.4488	0.1427
0.0038	0.0673	0.9289	0.2636	0.4835	0.253
0.0059	0.0932	0.9009	0.1739	0.4777	0.3484

Tableau IV.8 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)} (3) à T = 298.15 K.

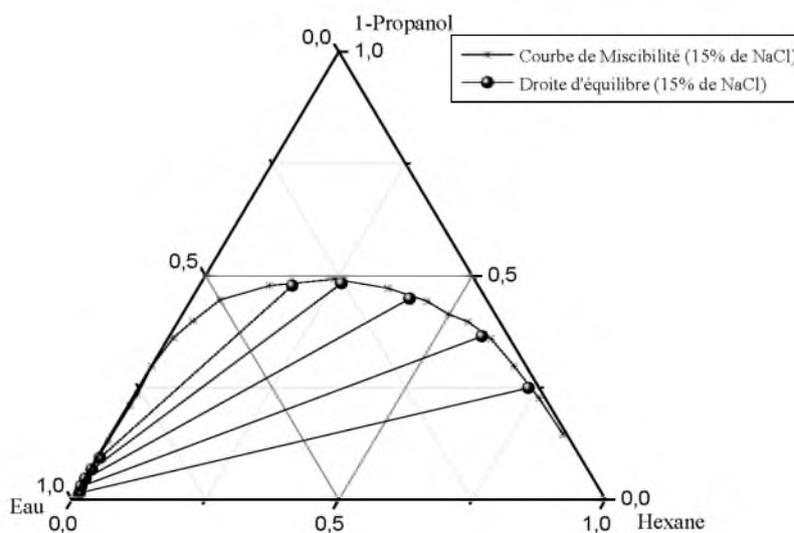


Figure IV.8 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)}(3) à 25°C.

IV.2.1.5. Comparaison de l'effet de sel :

Dans cette partie sont comparés l'effet de la concentration sel (NaCl) sur l'équilibre "liquide-liquide" du système ternaire (Eau + 1-propanol + Hexane) (figure IV.9). On observe que la région hétérogène pour le cas de concentration de sel égale 15% est plus grande par rapport les autres concentrations.

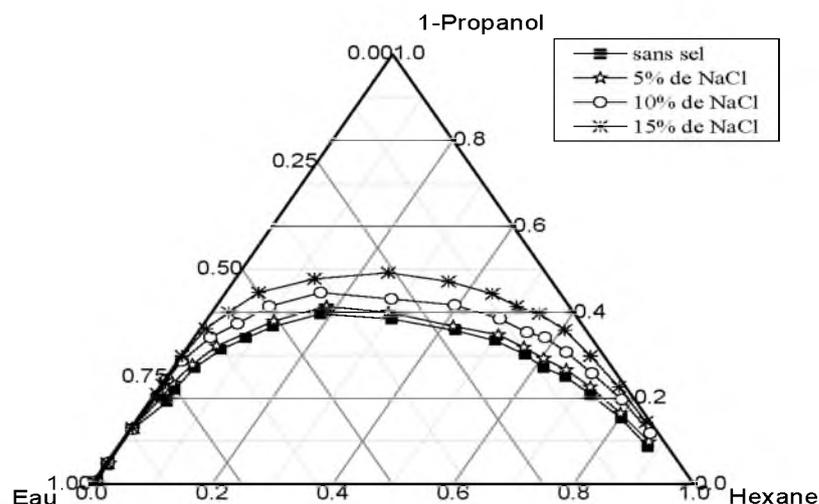


Figure IV.9 : Comparaison de l'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl}(3) à T = 298.15 K et P = 1atm.

IV.2.1.6. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide :

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. On définit alors les différents paramètres: le coefficient de distribution(D) et la sélectivité(S).

IV.2.1.6.1 Le coefficient de distribution ou de partage:

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre.

Le coefficient de distribution D_i ($i=1,2$ pour le diluant et le soluté, respectivement) est défini par [1-5]:

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (IV.1)$$

Où, x_{13} , x_{23} , x_{11} et x_{21} , sont les fractions molaires des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement et qui sont déterminées à partir de l'analyse des phases (voir la partie expérimentale).

IV.2.1.6.2. Facteur de Sélectivité(S) :

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant.

Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation S qui est donné par [1-5] :

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(x_{23}/x_{21})}{(x_{13}/x_{11})} \quad (\text{IV.2})$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution D_i et la sélectivité S du système : {Eau+NaCl}(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3).

Concentration de sel	D_1	D_2	S
0%	0.0674	6.3535	94.2002
	0.1618	3.3971	20.9947
	0.3826	3.3683	8.8036
	0.4809	2.6205	5.4497
	0.7163	1.7507	2.4442
5%	0.0418	6.7810	162.3420
	0.0838	5.8281	69.5760
	0.1914	5.2080	27.2155
	0.2881	3.9740	13.7922
	0.5576	2.6504	4.7529
10%	0.0324	13.7750	424.5839
	0.0752	10.7306	142.6613
	0.1527	6.1691	40.3962
	0.2867	4.7977	16.7348
	0.4522	3.3417	7.3893
15%	0.0202	16.4079	814.1481
	0.0512	12.2862	240.1889
	0.1500	9.5489	63.6774
	0.2724	7.1842	26.3773
	0.3867	5.1255	13.2537

Tableau IV.9: Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+NaCl}(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3), à 25°C.

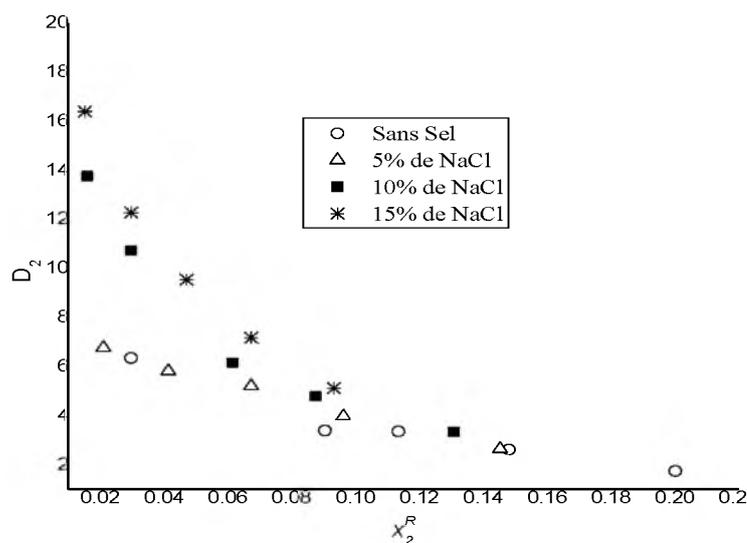


Figure IV.10 : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.

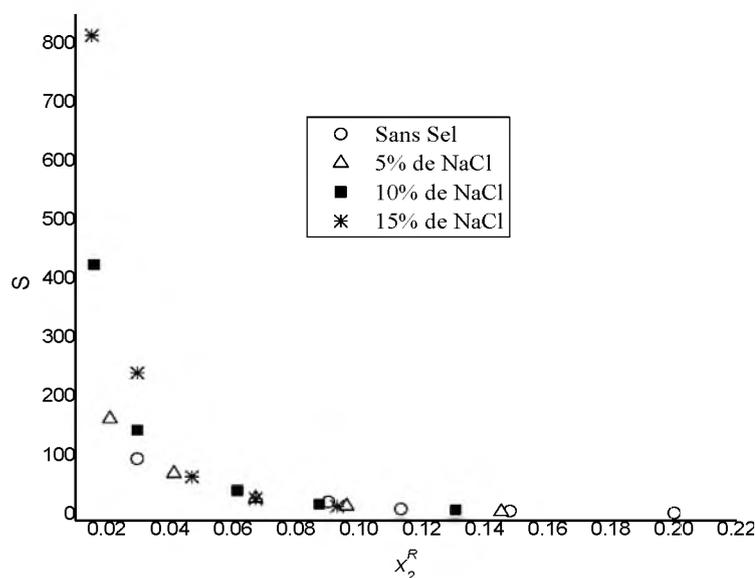


Figure IV.11: Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse est tracée sur les figures (IV.10 et IV.11). D'après la Figure (IV-11) et le tableau (IV-11), on note que tous les valeurs du facteur de séparation de 1-propanol (D_2) obtenus sont supérieures à 1 (variant entre 1.7507 et 6.3535), ce

qui signifié la capacité du hexane à extraire le 1-propanol de l'eau. Ainsi, on constate que le solvant (hexane) a un facteur de séparation(S) plus élevé (variant 2.4442 et 94.2002).

IV.2.1.6.3. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales (Tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [6] et Hand [7] avec des expressions définies par les équations (V.3) et (V.4), respectivement :

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{IV.3})$$

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \quad (\text{IV.4})$$

Où x_{11} et x_{21} sont les fractions massique de l'eau et de 1-propanol dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de 1-propanol et hexane dans la phase organique respectivement. a_1 , b_1 , a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. L'estimation de ces paramètres est réalisée à l'aide de logiciel de graphisme et de régression (Origine 8). Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression(R^2) obtenus sont rapportés dans le tableau (IV-10).

Les deux modèles de corrélation sont représentés graphiquement dans les figures (IV-4 et IV-5) pour le système étudié.

<i>Système ternaire</i>	<i>Corrélations</i>					
	Othmer-Tobias			Hand		
	a_1	b_1	R^2	a_2	b_2	R^2
Eau+1-propanol+hexane	3.9019	1.5669	0.9056	0.7542	-2.218	0.9065

Tableau IV.10 : Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3)} à T= 298.15K.

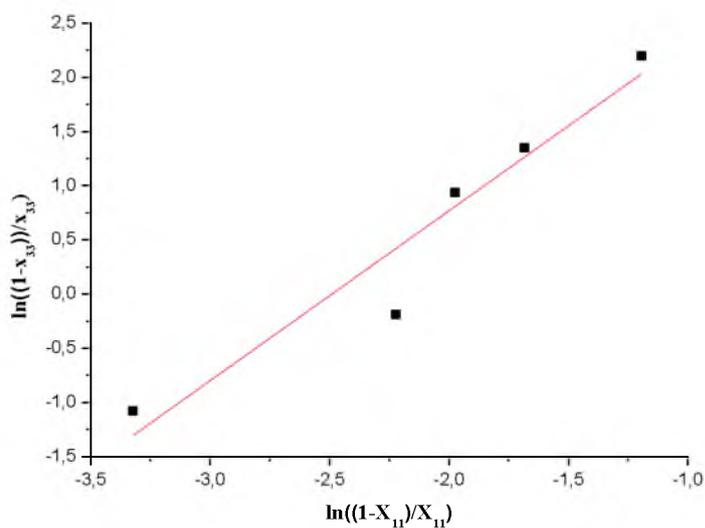


Figure IV.12 : Corrélation d'Othmer-Tobias.

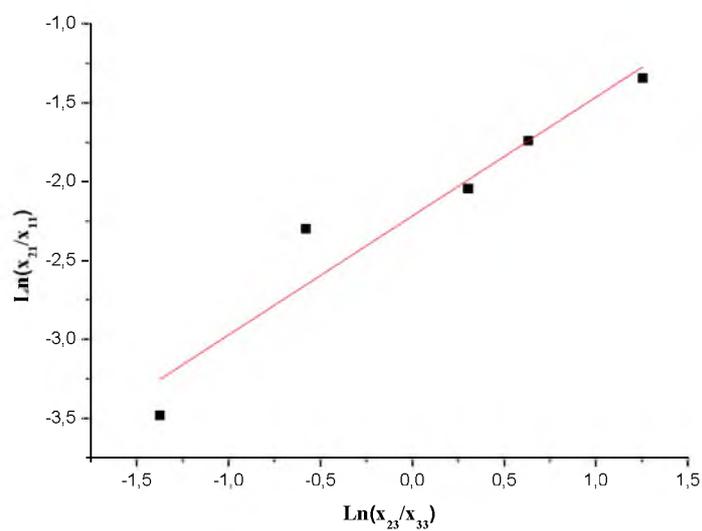


Figure IV.13 : Corrélation de Hand.

D'après les valeurs du facteur de régression (R^2) montrés dans le Tableau (IV.10) et les Figures (IV.12 et IV.13), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiable.

IV.2.2. Étude du système ternaire Eau(1) +éthanol (2) +hexane(3) +sel(4) :

Dans cette partie nous avons présenté les différents résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides du système électrolyte immiscible: Eau(1) +éthanol (2) +hexane(3) +sel(4) à 25°C.

Les résultats seront donnés, en premier lieu, pour chaque sel seul à un tel pourcentage, ensuite on compare les résultats des deux pourcentages (5% et 10%) pour chaque sel, finalement on compare les sels entre eux pour chaque pourcentage.

On note également que les résultats de toutes les expériences sont discutés par rapport à un blanc, où l'extraction est faite sans l'addition de sel.

IV.2.2.1.L'extraction en présence de NaCl

Les données et les résultats expérimentaux de ces extractions sont montrés dans les tableaux en annexe.

La figure IV.14 montre la distribution de l'éthanol entre les deux phases aqueuse et organique pour différentes concentrations de NaCl et avec des quantités de l'éthanol initiales différentes.

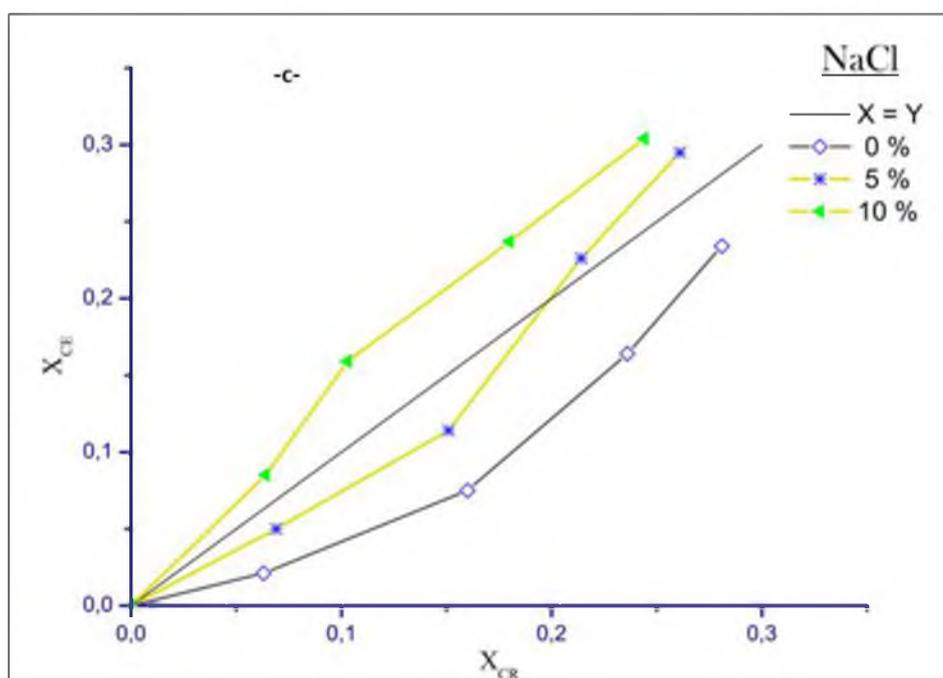


Figure IV.14 : Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de sodium NaCl.

En premier lieu nous remarquons que la courbe de distribution correspondante à l'extraction sans l'ajout de sel se situe au-dessous de la première bissectrice, cela indique que l'extraction est mauvaise.

IV.2.2.2.L'extraction en présence de KCl

Dans ce qui suit, nous allons examiner le système (Eau-éthanol-hexane) en présence de chlorure de potassium KCl, les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques sont présentés par la figure ci-dessous et donnés dans les tableaux en annexe.

On remarque d'après la figure (IV-12) que la courbe de distribution est au dessous de la première bissectrice, pour le cas où on n'a pas encore injecté le sel. Ceci est dû à la grande différence de solubilité du soluté dans la phase aqueuse par rapport à celle dans la phase organique. L'addition de KCl a engendré des courbes de distribution au-dessus de la première bissectrice surtout pour le cas de l'ajout de 10% de KCl.

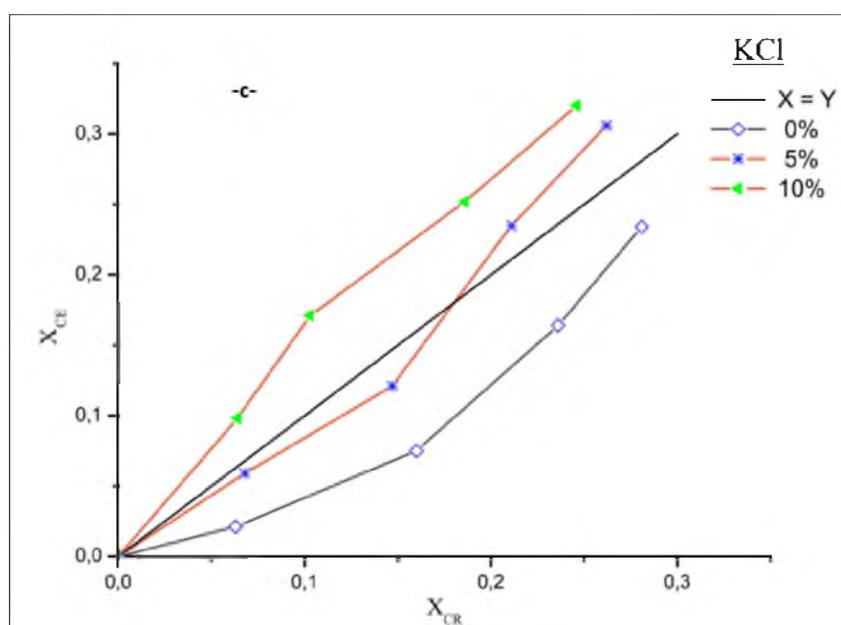


Figure IV.15 : Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de potassium KCl.

IV.2.2.3.L'extraction en présence de LiCl :

L'effet de chlorure de lithium (LiCl) sur l'équilibre entre les phases liquides non miscible est présenté dans la figure (IV-16) et données dans les tableaux en annexe.

d'après cette figure, nous remarquons que l'effet de LiCl est remarquable par rapport les autres sels (NaCl et KCl) pour 5% de LiCl. L'allure de la courbe de distribution est au-dessus de la première bissectrice par contre les autres sels pour meme concentration.

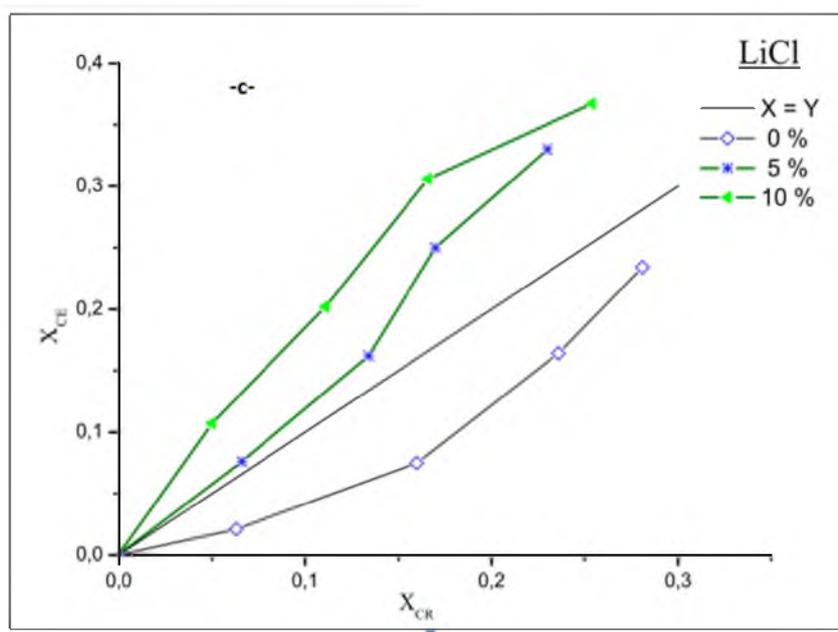


Figure IV.16 : Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système Eau-éthanol-hexane en présence de Chlorure de lithium LiCl.

En conclusion, l'ajout de sel inorganique (NaCl, KCl et LiCl) dans le système d'extraction est amélioré le procédé d'extraction par solvant. Cela s'explique par l'effet de « salting-out », lors de l'addition de sel à tel système aqueuse, le coefficient d'activité du soluté (éthanol) augmente ce qui engendre le « salting-out », comme le montre les figures (IV.14) (IV.15) et (IV.16) donc on peut affirmer, que la solubilité de l'éthanol dans l'eau a été altérée. Cela peut être expliqué par l'éloignement (donc déficit) des molécules d'eau, de sel du soluté, ou par une solvation préférentielle des molécules d'eau autour des ions de sel, fait qui encourage la migration des molécules de soluté vers la phase organique.

IV.2.2.4. Comparaison entre les sels:

Les figures (IV.17, IV.18) nous permettent de comparer l'effet des différents sels utilisés dans ce travail.

Premièrement, toute fraction de sel a une influence remarquable sur l'équilibre entre les deux phases non-miscibles, l'extraction en tout les cas est améliorée ; Cependant le NaCl est le KCl, à des petite fraction (5%), n'ont pas donnée une bonne extraction, les courbes de distribution demeurent en dessous de la première bissectrice, ce qui montre qu'il y'a une certaine résistance de la part du soluté à être éjecté hors de la phase aqueuse ; Par contre 5% de LiCl était suffisante pour donner une bonne extraction, cela est illustré par la figure (IV.17).

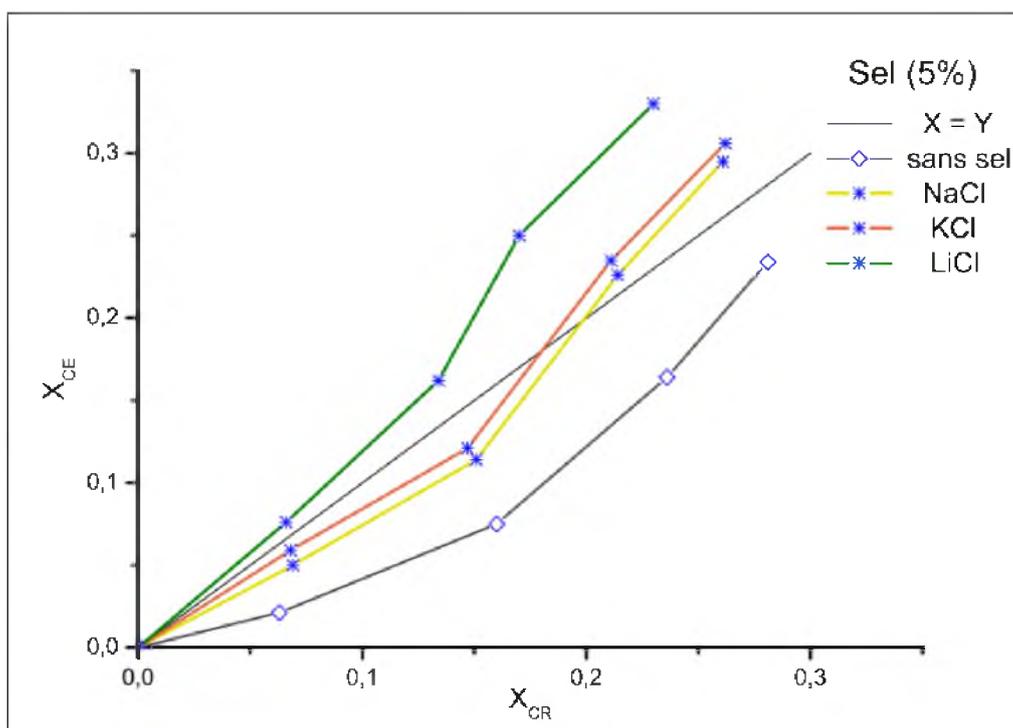


Figure IV.17 : Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système (Eau-éthanol-hexane+sel), 5% fraction de sel.

En deuxième lieu, la figure IV.18 représentant les courbes d'équilibre pour 10% de sel, montre que les trois sel (NaCl, KCl, LiCl) ont un effet important sue l'équilibre étudié, l'amélioration de l'extraction est ainsi importante, elle est bonne voire très bonne, les courbes de distribution sont tous au-dessus de la première bissectrice. Elles sont plus au moins écarté de la première bissectrice cela indique que l'efficacité des sels varie de l'un à l'autre, il est aisé de voir que l'effet de chlorure de lithium (LiCl) sur la distribution de l'éthanol est majeur par rapport à celles des autres sels ; Le chlorure de potassium (KCl) vient en deuxième lieu et finalement le chlorure de sodium (NaCl) qui est le moins efficace.

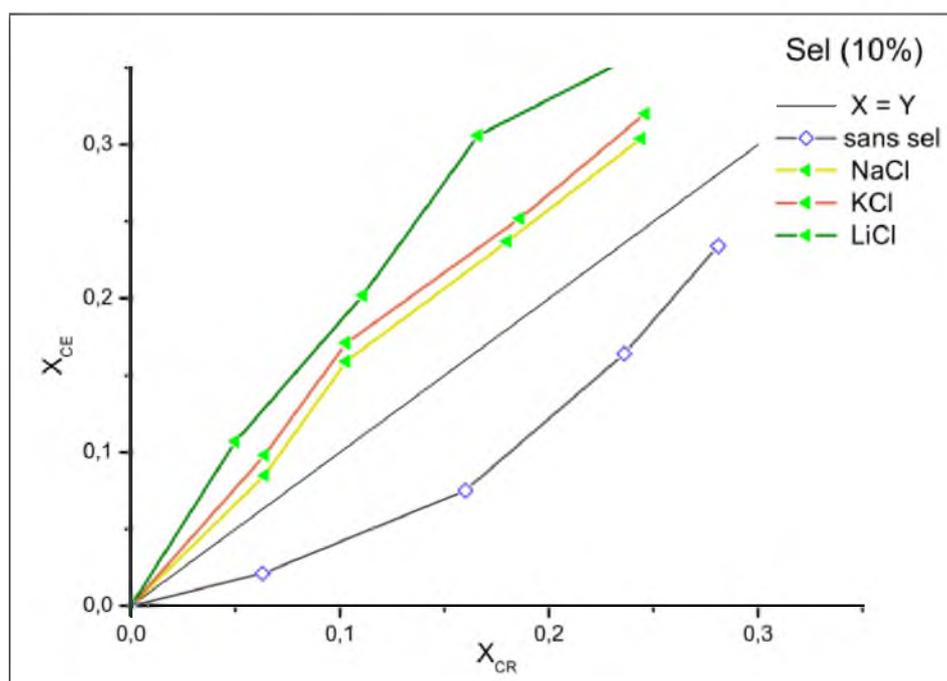


Figure IV.18 : Les courbes de distribution de l'éthanol entre les phases E et R pour le système (Eau-éthanol-hexane+sel), 10% fraction de sel.

IV.2.3. Étude du système ternaire Eau(1) +Phenol (2) +xylène(3) + sel(4) :

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous allons présenter les résultats de l'équilibre entre les phases liquides non miscible du système pseudo-ternaire (Eau- phénol- xylène + sel), qui font sujet de ce mémoire, en présence de trois sels, à différentes proportions des constituants de mélange et à différents pourcentage de sel.

Les résultats seront donnés, en premier lieu, pour chaque sel seul à un tel pourcentage, ensuite on compare les résultats des trois pourcentages (5% et 10% et 15%) pour chaque sel, finalement on compare les sels entre eux pour chaque pourcentage.

On note également que les résultats de toutes les expériences avec le sel sont discutés par rapport à un blanc (sans sel).

IV.2.3.1.L'extraction en présence de sel (NaCl, KCl et LiCl) :

Les données et les résultats expérimentaux de ces extractions sont présentés dans les figures (Figure IV.19 à Figure IV.21) et montrent dans les tableaux en annexe.

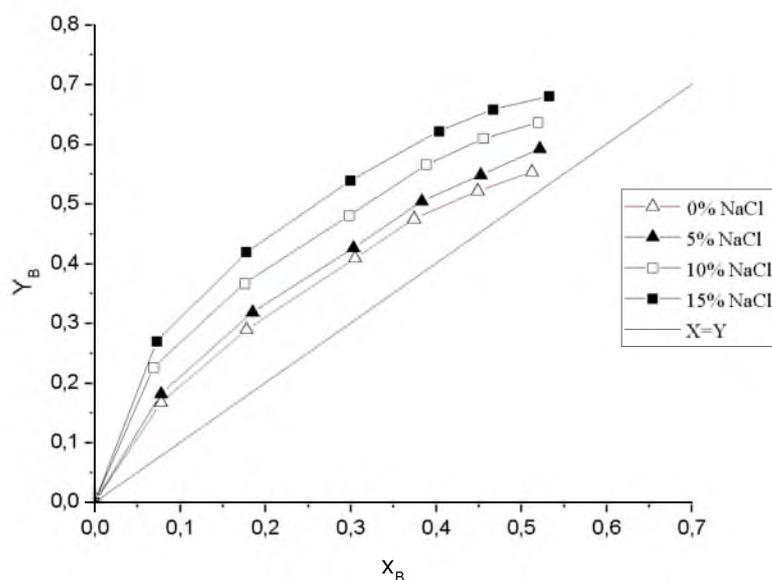


Figure IV.19 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de sodium NaCl.

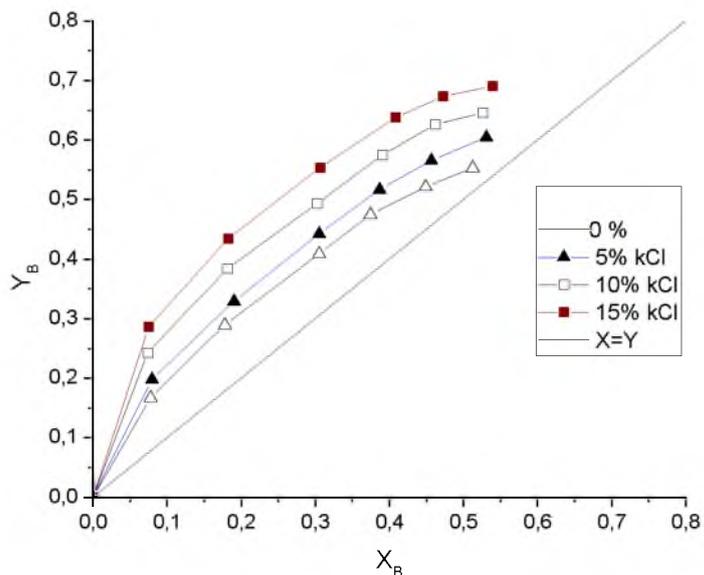


Figure IV.20 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de potassium KCl.

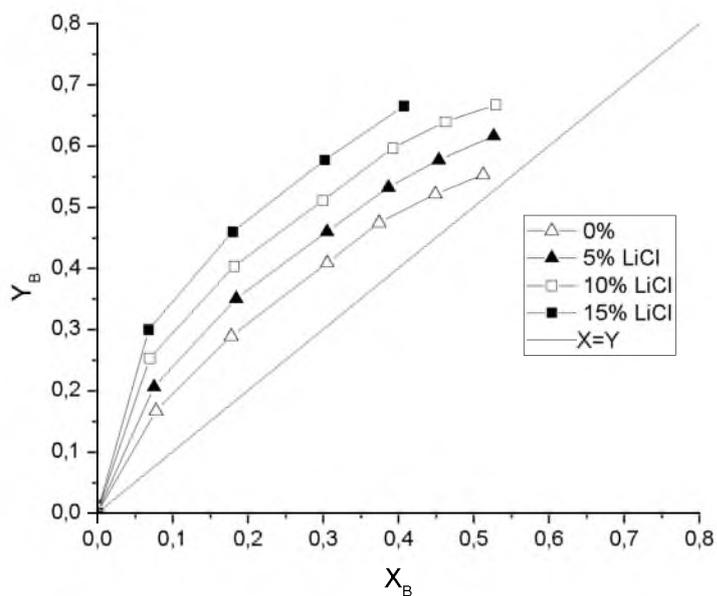


Figure IV.21 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de Chlorure de lithium LiCl.

En premier lieu nous remarquons que la courbe de distribution correspondante à l'extraction sans l'ajout de sel se situe au-dessus de la première bissectrice, cela indique que l'extraction est bonne. Il est remarquable que la présence de sel inorganique a amélioré l'extraction pour le cas de 5%. Lors de l'ajout de 10% et 15% de sel, on remarque que les écarts entre les différentes courbes avec sel et la courbe de sans sel est remarquable surtout pour le LiCl. Donc la concentration du phénol dans la phase organique augmente proportionnellement avec la concentration de sel, c'est à dire que le transfert de matière est augmenté. Cela peut être expliqué par l'éloignement (donc déficit) des molécules d'eau, de sel du phénol, ou par une solvation préférentielle des molécules d'eau autour des ions de sel, fait qui encourage la migration des molécules du phénol vers la phase organique.

IV.2.4. Comparaison entre les sels:

Les figures (IV.22, IV.23 et IV.24) nous permettent de comparer l'effet des différents sels utilisés dans ce travail.

On remarque d'après celles-ci que les courbes de distribution sont au-dessus de la première bissectrice ceci est dû à la grande différence de solubilité de phénol dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse (c.à.d. les compositions dans la phase organique s'enrichit en phénol). On peut aussi dire que les courbes de distribution demeurent en dessus de la première bissectrice même avec des faibles pourcentages massiques de sels.

On peut aussi remarquer que les écarts entre les différentes courbes n'ait pas très grand surtout pour les deux sels NaCl et KCl on peut affirmer que ces derniers ont une influence similaire.

Cependant, le « *salting-out* » de phénol par le LiCl est plus prononcé que par NaCl et KCl, pour plus d'explication et on se base sur l'effet de la force ionique nous pouvons dire que, l'addition des sels fait introduire des forces ioniques qui affectent l'équilibre. Quand les ions de sels sont solvatés, une partie des molécules d'eau devient indisponible pour les molécules de phénol et il y a une migration de ce dernier vers la phase organique.

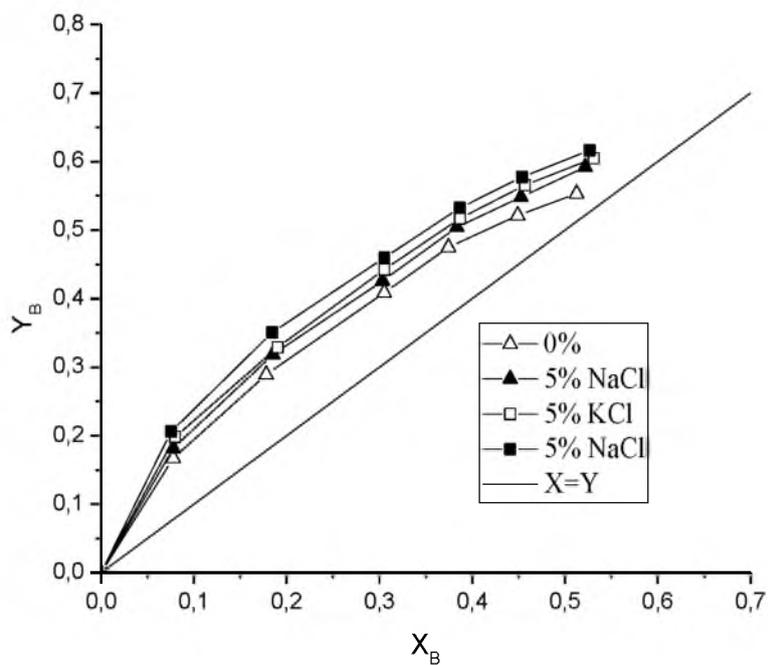


Figure IV.22 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système (Eau-phénol-xylène+sel) pour 5% fraction de sel.

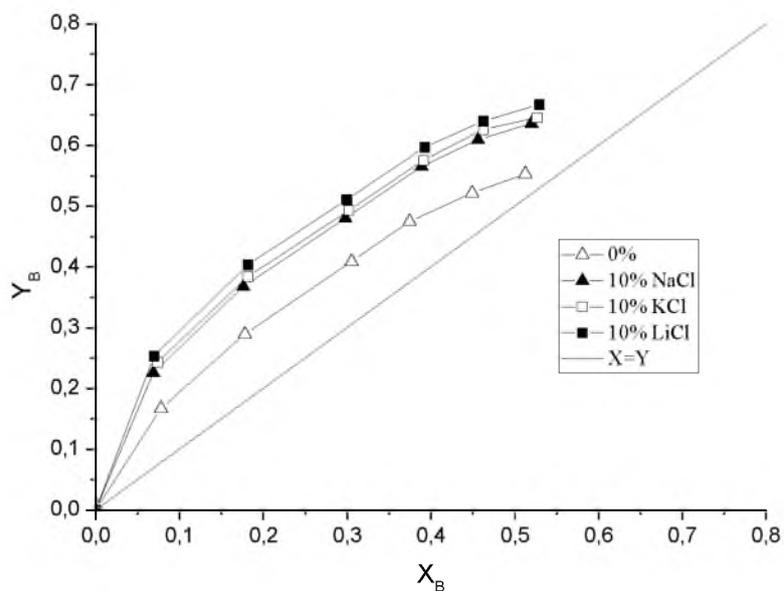


Figure IV.23 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système Eau-phénol-xylène en présence de 10% de sel.

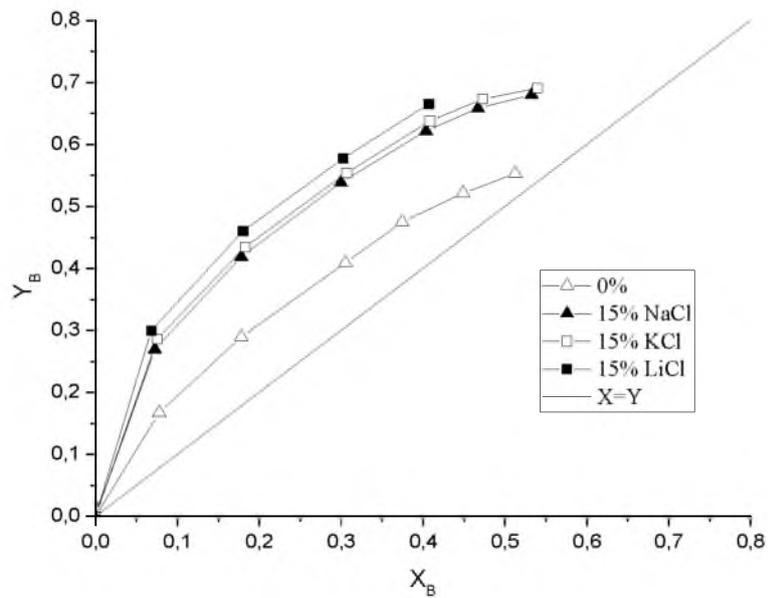


Figure IV.24 : Les courbes de distribution de phénol entre les phases E et R pour le système (Eau-phénol-xylène+sel) pour 15% fraction de sel.

IV.3. Partie théorique :

IV.3. 1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC :

Dans cette deuxième partie, nous avons testé comparer cinq solveurs d'optimisation pour la prédiction des données d'équilibre du système {eau+1-propanol+hexane+NaCl}, ainsi estimer les paramètres d'interaction de modèle thermodynamique NRTL. Les critères retenus pour classer les méthodes d'optimisation sont:

- Le nombre maximal d'itération (*Itérations*) pour atteindre l'optimum;
- La valeur de la fonction objective ou RMSD à l'optimum;
- le temps d'exécution.

Il est nécessaire de procéder à plusieurs exécutions des algorithmes car les résultats ne sont jamais les mêmes de part les procédures aléatoires utilisées. Une analyse statistique est alors faite avec une dizaine de répétitions et les meilleurs résultats sont présentés.

IV.3. 1. 1. *le nombre maximal d'itération (Iterations)*

La variation de la valeur de fonction objective en fonction du nombre d'itérations est montrée dans les figures (Figure IV.25). On l'observe que les performances des cinq techniques d'optimisation augmentent avec les incréments d'itération et peuvent atteindre une grande précision dans la solution obtenue. Par exemple, la figure (IV.25) montre que MAKHA a convergé rapidement vers la solution optimale (la valeur de la fonction objectif est faible) par rapport les autres techniques. Il convient de noter que, l'étape d'intensification pour l'algorithme de recherche d'harmonie (HSA) est nécessaire plus d'étapes d'itérations pour la convergence et pour améliorer la précision des solutions finales.

D'autre part, le nombre de génération doit être choisi de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat.

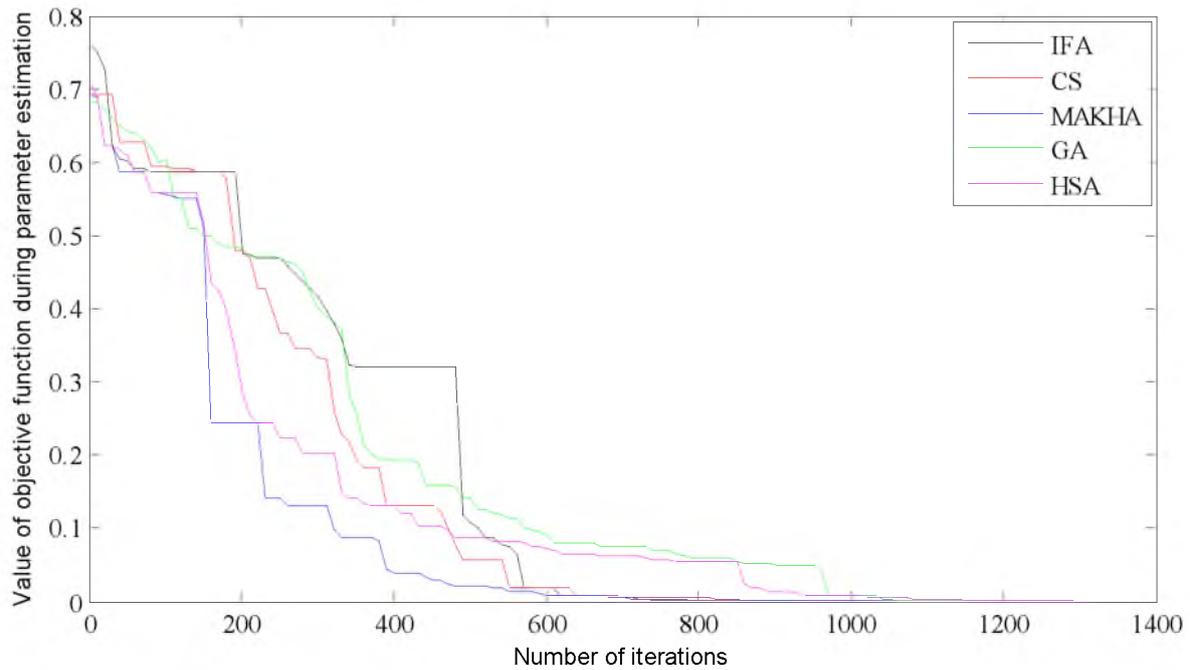


Figure IV.25 : Fonction objectif vs. Nombre d'itérations, pour le mélange: water +1-propanol + hexane +NaCl (5%) à 298K pour le modèle NRTL.

IV.3. 1. 2. La valeur de la fonction objectif ou RMSD à l'optimum :

Les valeurs de RMSD en fonction de nombre d'évaluation de la fonction objectif (NFE) pour les différents algorithmes (IFA, CS, MAKHA, GA et HSA) sont présentées dans la figure (IV-26). Ces valeurs présentent la performance de chaque solveur pour la prédiction de l'équilibre entre les phases liquides ainsi identifier les paramètres d'interaction binaires de modèle NRTL. Il a été également constaté que les valeurs de RMSD obtenues à l'aide MAKHA et CS sont petites par rapport à celles des autres solveurs.

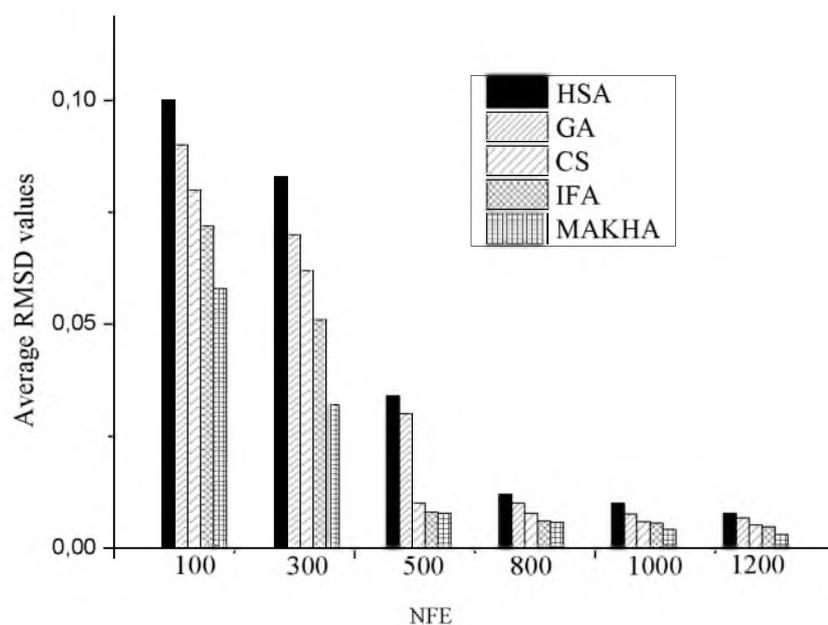


Figure IV.26 : Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL).

D'autre part, les performances des cinq algorithmes en combinaison avec deux solveurs différents (méthode Quasi-Newton et méthode Nelder–Mead) pour le problème d'identification de paramètre sont présentées dans la figure (IV.27). Cette figure montre que l'application de ces deux solveurs améliore la précision de la solution obtenue pour les algorithmes; GA, CS, HSA.

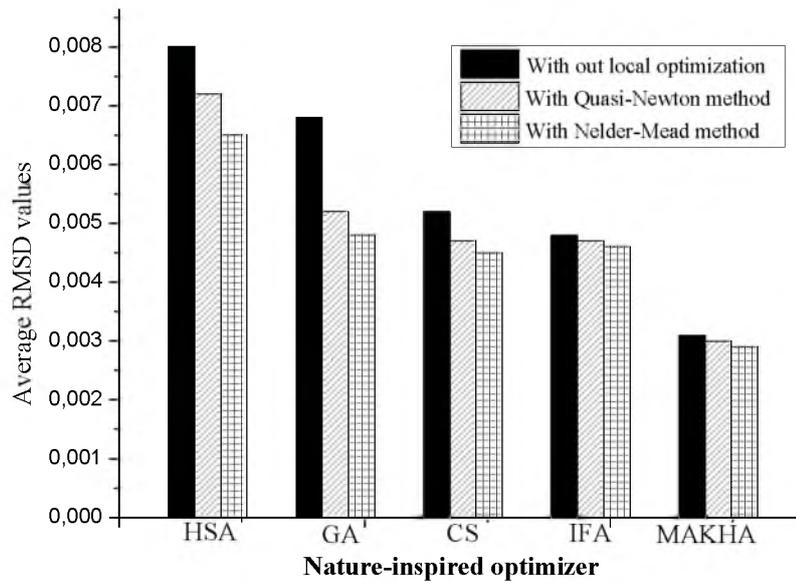


Figure IV.27 : Comparaison des valeurs de l' ARMSD pour les différents algorithmes (NRTL).

IV.3. 1. 3. Le temps d'exécution

La figure ci-dessous, montre la comparaison entre les différents solveurs en terme de temps d'exécution (*Running time*), il est évident de voir que les algorithmes : IFA, GA et MAKHA convergent vers l'optimum pour un temps d'exécution faible par rapport aux autres solveurs. Ces algorithmes (IFA, GA et MAKHA) peuvent être considérés comme des solveurs plus efficaces en termes de temps d'exécution.

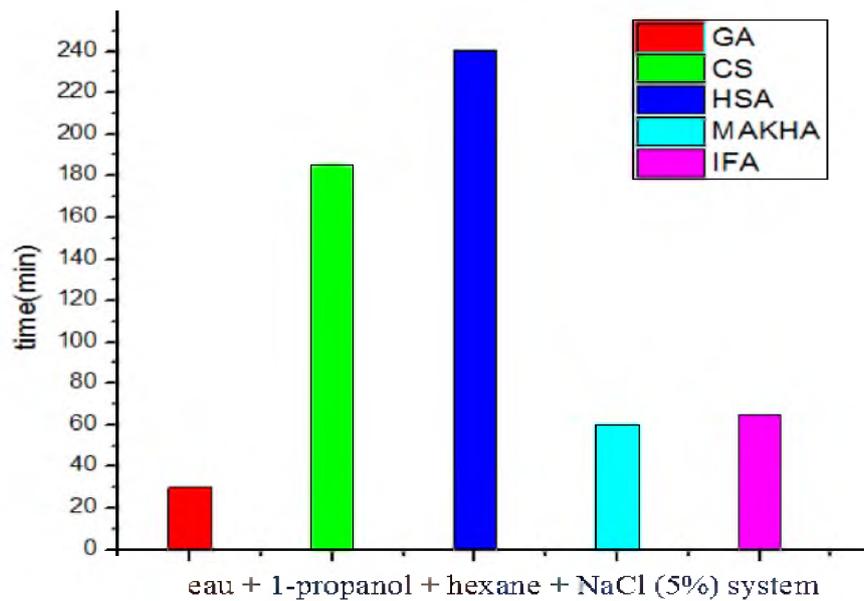


Figure IV.28 : Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL).

En conclusion on peut dire que la plate-forme de comparaison des performances des différents solveurs confirme bien les résultats détaillés dans la présentation des algorithmes; et ceci en termes de qualité de prédiction (la valeur de la fonction objectif ou RMSD), la rapidité de convergence (Running time) et le nombre d'itération pour atteindre l'optimum global.

D'après cette étude on peut classer les algorithmes de la manière suivante (des plus efficaces aux moins efficaces): MAKHA, IFA, CS, GA et HSA.

IV.3. 2. Corrélation des résultats expérimentaux pour les systèmes totalement immiscibles :

Les résultats expérimentaux obtenus pour ce type de système ont été corrélés selon un modèle proposé par LONG et Mc DEVIT [8], celle-ci est de la forme :

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = K_S X_{SA} + K_C (X_{CA} - X_{CA}^{\circ})$$

Sachant que X_{CA} et X_{CA}° sont les fractions massiques dans la phase aqueuse avec et sans sel, respectivement, en équilibre avec les fractions massiques de la phase organique. et X_{SA} est la fraction massique du sel dans la phase aqueuse, K_S et K_C étant des constantes.

Dans ce travail, on se propose d'exprimer K_S et $K_C(X_{CA} - X_{CA}^{\circ})$ comme des fonctions polynomiales simples comme suit :

$$K_S = b + a.X_{CA}^{\circ}$$

$$K_C(X_{CA} - X_{CA}^{\circ}) = (b' + a'.X_{CA}^{\circ})$$

Les fractions massiques des solutés (éthanol et phénol) à l'équilibre à des pourcentages massiques de sels (NaCl, KCl, et LiCl) dans la solution aqueuse fixés à 5% et 10% pour le système {Eau + éthanol + Hexanol} et 5%, 10% et 15% pour le système {eau + phénol + xylène} sont obtenus dans les tableaux de l'annexe.

IV.3. 2. 1. Système Eau+éthanol+Hexanol :

Les expressions obtenues pour le Système Eau+éthanol+Hexanol sont comme suit :

Pour NaCl

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (4.534 - 5.647 \times X_{CA}^{\circ}).X_S - (0.0524 + 0.0052 \times X_{CA}^{\circ})$$

Comme la pente de cette droite dépend de X_{CA}° , elle montre une faible croissance quand X_{CA}° change de 0.063 (minimum) et 0.281 (maximum).

La droite correspondant à X_{CA}° égale à 0.063 a été obtenue avec un facteur de corrélation égale 0.9957, tandis que la droite correspondant à X_{CA}° égale à 0.281 a été corrélée avec un facteur de 0.9988.

Pour KCl et LiCl

Les mêmes conclusions peuvent être tirée et avec des facteurs de corrélations pratiquement égaux à l'unité.

La relation obtenue dans ce cas est donnée par l'expression suivante :

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (5.153 - 5.283 \times X_{CA}^0) \cdot X_S - (0.0354 + 0.0028 \times X_{CA}^0)$$

La corrélation pour LiCl est donnée par l'expression suivante :

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (4.534 - 5.647 \times X_{CA}^0) \cdot X_S - (0.0524 + 0.0052 \times X_{CA}^0)$$

IV.3. 2. 2. Système Eau+phénol+xylène :

Similairement au système précédant, les relations ont été obtenues avec des facteurs de corrélations près proches de l'unité. Les expressions sont comme suit :

Pour NaCl

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (3.864 - 4.953 \times X_{CA}^0) \cdot X_S - (0.084 + 0.0076 \times X_{CA}^0)$$

Pour KCl

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (4.853 - 4.245 \times X_{CA}^0) \cdot X_S - (0.071 + 0.0065 \times X_{CA}^0)$$

Pour LiCl

$$\ln(X_{CA}^{\circ} / X_{CA}) = (3.562 - 4.852 \times X_{CA}^0) \cdot X_S - (0.065 + 0.0069 \times X_{CA}^0)$$

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] R.E. Treybal, Liquid Extraction, McGraw-Hill, New York, 1963
- [2] Vorobeva, A.I.; Karapetyants, M., Kh., Zh. Fiz. Khim. 41(1967) 1144.
- [3] T.M. Letcher, G.G. Redhi, S.E. Radloff, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 634–638.
- [4] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri, J. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 859–863.
- [5] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, S.S. Ashraf, Fluid Phase Equilibria 310(2011)192-197
- [6] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34(1942) 90-692.
- [7] D.B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem. 34(1930)1961-2000
- [8] A. Housseine, A.-H. Meniai, M. Korichi, Desalination 242 (2009) 264–276

CONCLUSION

Conclusion générale

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide constitue un phénomène très important que nous exploitons pour favoriser dans un sens ou dans l'autre la distribution entre plusieurs phases d'un soluté, particulièrement dans les procédés de séparation faisant appel à l'extraction par solvant, ou à la distillation.

Bien que d'autres moyens, telle que l'influence de la température sur la solubilité, par exemple existent, l'effet de sel est fréquemment utilisé en raison de sa commodité d'emploi et du faible besoin d'énergie pour sa mise en œuvre.

Dans ce travail, des mesures expérimentales et des études prédictives ont été effectuées pour comprendre le comportement des équilibres entre phases liquides des systèmes partiellement et totalement immiscibles en présence d'un sel inorganique: ({eau+phénol+NaCl, KCl ou LiCl}, {eau+éthanol+sel NaCl, KCl ou LiCl} et {eau+1-propanol+n-hexane+NaCl}) à 298 K respectivement.

Il s'en suit que la distribution permanente du soluté (phénol, éthanol ou 1-propanol) entre les deux phases, pour ces différents systèmes nous a permis de mettre en évidence l'effet de « *Salting-out* ».

Pour cela nous avons pu remarquer que, lorsqu'on augmente le pourcentage de sel dans la solution saline, l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase organique et le « *Salting-out* » dans le cas du LiCl est le plus important que NaCl, KCl.

D'autre part, on a étudié attentivement l'adaptation et l'application des modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL au cas de l'équilibres liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible {eau+1-propanol+n-hexane+NaCl} pour calculer l'équilibre entre phases liquides. Par conséquent cette étude est aussi une opportunité pour tester certaines de ces corrélations par rapport aux résultats expérimentaux obtenus, parmi les plus utilisées l'équation de Hand, Othmer-Tobias et McDevit-Long. Les résultats de corrélations pour les systèmes étudiés montrent clairement la bonne concordance entre les données calculées et expérimentales.

ANNEXE

ANNEXE

ANNEXE

Tableau A.1 : Distribution de L'éthanol entre les deux phases liquides en absence de sel.

X_{BR}	0	0,063	0,16	0,236	0,281
X_{BE}	0	0,021	0,075	0,164	0,234

Tableau A.2 : Distribution de l'éthanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de Sodium (5%)

X_{BR}	0	0,069	0,151	0,214	0,261
X_{BE}	0	0,05	0,114	0,226	0,295

Tableau A.3 : Distribution de l'éthanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de Sodium (10%)

X_{BR}	0	0,064	0,103	0,18	0,244
X_{BE}	0	0,085	0,159	0,237	0,304

Tableau A.4 : Distribution de l'éthanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de Potassium (5%)

X_{BR}	0	0,068	0,147	0,211	0,262
X_{BE}	0	0,059	0,121	0,235	0,306

Tableau A.5 : Distribution de l'éthanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de Potassium (10%)

X_{BR}	0	0,064	0,103	0,186	0,246
X_{BE}	0	0,098	0,171	0,252	0,32

ANNEXE

Tableau A.6 : Distribution de l'éthanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de lithium (5%)

X_{BR}	0	0,066	0,134	0,17	0,23
X_{BE}	0	0,076	0,162	0,25	0,33

Tableau A.7 : Distribution de 1-Propanol entre les deux phases liquides en présence de Chlorure de lithium (10%)

X_{BR}	0	0,05	0,111	0,166	0,254
X_{BE}	0	0,107	0,202	0,306	0,367